

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018192 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 31/18,
C07F 9/572, 15/00, C07C 29/16, 29/141, 45/50, 253/10,
51/14

(74) Anwalt: POHL, Michael; Reistötter, Kinzebach & Part-
ner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09455

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. August 2002 (23.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 494.3 24. August 2001 (24.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BI, CR, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHLERS, Wolfgang
[DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). PA-
CIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstrasse 70, 67098
Bad Dürkheim (DE). MACKEWITZ, Thomas [DE/DE];
Schmitzstrasse 8, 68219 Mannheim (DE). VOLLAND,
Martin [DE/DE]; Schiffgasse 4, 69117 Heidelberg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF 2-PROPYLHEPTANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-PROPYLHEPTANOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of 2-propylheptanol, comprising the hydroformylation of butene,
aldol condensation of the hydroformylation product thus obtained and the catalytic hydrogenation thereof. The invention also relates
to novel catalysts for the hydroformylation step and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, umfassend die
Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren katalytische Hy-

Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, umfassend die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren katalytische Hydrierung. Die Erfindung betrifft
10 weiterhin neue Katalysatoren für den Hydroformylierungsschritt und deren Verwendung.

Zur Modifizierung der thermoplastischen Eigenschaften einer Vielzahl großtechnisch wichtiger Produkte, wie speziell Kunststoffe,
15 aber auch Lacke, Beschichtungsmittel, Dichtungsmassen etc. werden in großen Mengen so genannte Weichmacher eingesetzt. Eine wichtige Klasse von Weichmachern sind die Ester-Weichmacher, zu denen unter anderem Phthalsäureester, Trimellithsäureester, Phosphorsäureester etc. zählen. Die zur Herstellung der Ester-Weichmacher
20 eingesetzten Alkohole werden allgemein als Weichmacheralkohole bezeichnet. Zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften besteht ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die zu einem geringen Grad verzweigt sind (so genannte semilineareren Alkohole),
25 und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählt insbesondere 2-Propylheptanol und es enthaltende Alkoholgemische.

Die DE-A-100 03 482 beschreibt ein integriertes Verfahren zur Herstellung von C₉-Alkoholen und C₁₀-Alkoholen aus Buten und Butan
30 enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, bei dem man unter anderem das Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung unterzieht und die dabei erhaltenen C₅-Aldehyde einer Aldolkondensation und anschließenden katalytischen Hydrierung zu C₁₀-Alkoholen unterzieht.

35

Allgemein kommt es bei der Hydroformylierung von Olefinen mit mehr als 2 C-Atomen aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbin-
40 dungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt. Bei der Herstellung von 2-Propylheptanol oder von Alkoholgemischen

mit hohem Anteil von 2-Propylheptanol durch Hydroformylierung von Buten und anschließender Aldolkondensation kann es somit bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produktaldehyden kommen, wo-
5 durch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird.

Werden zur Hydroformylierung technische Gemische, beispielsweise C₄-Schnitte eingesetzt, die in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung stehen und die im
10 Wesentlichen aus einem Gemisch von 1,3-Butadien, Isobuten, 1-Buten und 2-Buten sowie im Allgemeinen Butan bestehen, so muss der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine (1-Buten) ermöglichen und/oder zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine ter-
15 minale Position befähigt sein. An der Bereitstellung solcher Hydroformylierungskatalysatoren besteht auch allgemein ein großes technisches Interesse. Eine weitere Forderung, die an Hydroformylierungskatalysatoren gestellt wird, ist eine gute Stabilität, sowohl unter den Hydroformylierungsbedingungen als auch bei der
20 Aufarbeitung, da Katalysatorverluste sich in besonderem Maße negativ auf die Wirtschaftlichkeit des entsprechenden Verfahrens auswirken.

L. A. van der Veen et al. beschreiben in Organometallics 1999,
25 18, S. 4765-4777 den Einsatz phosphacyclischer Diphosphine mit Rückgraten vom Xanthen-Typ zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung.

S. C. van der Slot et al. beschreiben in Organometallics 2000,
30 19, S. 2504-2515 Phosphordiamid-Chelatliganden mit Bisphenol- oder Xanthen-Rückgrat, deren Diamid-Einheit durch Biuret-Gruppen gebildet wird.

Die WO 98/42716 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
35 2,2'-Bisphosphino-1,1'-binaphtylen, deren Phosphoratome neben einer Vielzahl weiterer Reste auch Pyrrolgruppen tragen können.

Die US 3,816,452 beschreibt die Herstellung unterschiedlich substituierter Pyrrolyl-Monophosphate und deren Verwendung als
40 Flammenschutzmittel.

K. G. Moloy et al. beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 117,
S. 7696-7710 (1995) unsubstituierte bzw. nicht anellierte ein- und zweikernige Pyrrolylverbindungen und deren Rh- und Mo-Kom-
45 plexe.

D. C. Smith et al. beschreiben in Organometallics 19, S. 1427-1433 (2000) Platinkomplexe des Bis(dipyrrolylphosphino)ethans. Eine konkrete Anwendung dieser Verbindungen und ihrer Metallkomplexe für katalytische Zwecke wird nicht erwähnt.

5

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Organomet. Chem. 552, S.159-164 (1998) Trispyrrolylphosphan-Rhodium-Komplexe als Katalysatoren zur Hydrierung von Olefinen und Arenen. Diese Komplexe basieren auf unsubstituierten bzw. nicht anellierten Pyrrolre-

10 sten.

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, S. 1831-1837 Rhodiumkomplexe mit N-Pyrrolylphosphinen und deren Einsatz als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.

15

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in C. R. Acad. Sci., Série IIC, S. 235-239 (1999) die Hydroformylierung von Vinylsilanen mit Trispyrrolylphosphan-modifizierten Rhodiumkatalysatoren.

20 Die EP-A-0 754 715 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, umfassend ein Metall der VIII. Nebengruppe und ein Alkylen-verbrücktes Di(pyrrolyl-phenyl-phosphin) und deren Einsatz zur Herstellung von Polyketonen. Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Liganden mit substituierten bzw. anellierten Pyrrolre-

25 sten sind nicht beschrieben.

Die WO 00/56451 (DE-A-199 13 352) betrifft am Phosphoratom mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

30 rung.

Die WO-A-96/01831 beschreibt chirale Diphosphine biheterocyclischer Verbindungen von aromatischen, 5-atomigen Heterocyclen und deren Verwendung in chiralen Katalysatoren für stereoselektive 35 Reaktionen. Dabei sind die heterocyclischen Kerne über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

Die WO-A-99/52915 beschreibt chirale phosphoratomhaltige Liganden 40 auf Basis von bicyclischen Verbindungen von carbocyclischen und heterocyclischen 5- bis 6-atomigen Verbindungen. Dabei sind die den Bicyclus bildenden aromatische Ringe über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

45 Die WO-A-99/52632 betrifft ein Verfahren zur Hydrocyanierung unter Einsatz phosphorhaltiger Chelatliganden mit 1,1'-Bisphenylen- oder 1,1'-Bisnaphthylentrückrat, in denen das Phosphoratom mit un-

substituierten Pyrrol-, Indol- oder Imidazolgruppen substituiert sein kann, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind.

- 5 J. Shen et al. beschreiben in Organometallics 1998, 17, S. 3000-3005 kalorimetrische Studien an Diphosphin-Chelatliganden, wobei unter anderem Hydrazid-verbrückte Diphenylphosphine und Alkylen-verbrückte Dipyrrolphosphine eingesetzt werden.
- 10 H. Brunner und H. Weber beschreiben in Chem. Ber. 118, S. 3380-3395 (1985) optisch aktive Aminophosphane und deren Einsatz in der enantioselektiven Hydrosilylierung. Diese Liganden werden durch Kondensation von 2-Pyrrolcarbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol mit 1-Phenylethylamin und gegebenenfalls weiteren Folge-
- 15 reaktionen hergestellt und können Pyrrolstickstoff-phosphonierte Gruppen aufweisen.

Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierten Bi-

- 20 cyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten. Dabei können an das Atom der 5. Hauptgruppe prinzipiell auch Hetarylreste gebunden sein.

- Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphosphingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische
- 30 verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratom als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

- Die DE-A-100 46 026.7 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem man als Katalysator einen Komplex auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden ein-
- 35 setzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist.

40

R. Jackstell et al. beschreiben in Eur. J. Org. Chem. 2001, S. 3871-3877 (veröffentlicht am 10.09.2001) die Synthese von Pyrrol-, Indol- und Carbazolphosphanen und deren Einsatz als einzählige Liganden bei der Hydroformylierung von 2-Penten.

45

Die US 5,710,344 beschreibt phosphoratomhaltige Liganden mit 1,1'-Biphenylen- oder 1,1'-Binaphthylenrückrat, die mit unsubstituierten Pyrrol-, Imidazol- oder Indolgruppen substituiert sein können, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind. Diese Liganden eignen sich für Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Metallen der VIII. Nebengruppe.

Die JP-A-2002 047294 beschreibt Phosphorchelatverbindungen mit Rückgraten vom Biphenylen-Typ, bei denen an die Phosphoratome zu dem jeweils zwei Stickstoff-Heterocyclen gebunden sind. Sie eignen sich als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren. Dabei werden als Stickstoffheterocyclen sowohl unsubstituierte als auch substituierte und in anellierte Ringsysteme integrierte Pyrrolgruppen eingesetzt. Eine Bevorzugung von substituierten sowie von in ein anelliertes Ringsystem integrierten und insbesondere zusätzlich substituierten Pyrrolgruppen ist diesem Dokument nicht zu entnehmen. Der Einsatz von Liganden vom Biphenylen-Typ, bei denen an die Phosphoratome wenigstens ein 3-Alkylindol-1-ylrest gebunden ist, wird in diesem Dokument nicht beschrieben.

20

Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP02/03543 beschreibt Pnicogenchelateverbindungen (d. h. Verbindungen des P, As oder Sb), die eine über das Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebundene Pyrrolgruppe aufweisen. Sie eignen sich für den Einsatz in Hydroformylierungskatalysatoren.

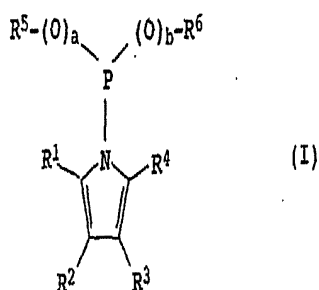
Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 05 361.8 beschreibt Phosphorchelatverbindungen, bei denen an beide Phosphoratome jeweils drei Stickstoffatome kovalent gebunden sind, welche selbst Teil eines aromatischen Ringsystems sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol zur Verfügung zu stellen. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, neue Liganden zur Verfügung zu stellen, die sich bei einem Einsatz in Hydroformylierungskatalysatoren durch eine besonders hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen und/oder bei der Aufarbeitung auszeichnen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass die erste Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, das die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren anschließende katalytische Hydrierung umfasst, wobei als Hydroformylierungskatalysator ein Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einer Pyrrol-Phosphor-Verbindung als Liganden eingesetzt wird.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol gefunden, bei dem man

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I



umfasst, worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)+X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a, R¹, R², R³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 nicht für Wasserstoff steht, und dass R^5 und R^6 nicht mit einander verknüpft sind,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei einer der Reste R^5 oder R^6 auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden oder Formel I kovalent miteinander verbindet, und

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

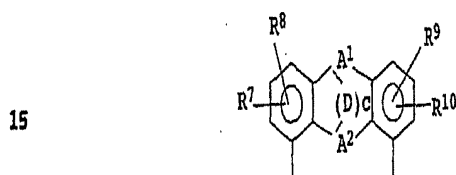
e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

Die Erfinder haben weiterhin gefunden, dass Pyrrolphosphorverbindungen, bei denen eine oder mehrere unsubstituierte Pyrrolgruppen über ihr Stickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind, leicht zur Zersetzung bzw. zur Ausbildung von unerwünschten Umsetzungsprodukten neigen. So wird eine merkliche Zersetzung bereits von sichtbarem Licht und/oder Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur induziert und kann durch den Einsatz eines Schutzgases nicht verhindert werden. Speziell in Gegenwart von Aldehyden kommt es zu einer merklichen Bildung von polymeren Verunreinigungen. Beim Einsatz von Pyrrolphosphorverbindungen mit unsubstituierten Pyrrolgruppen als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren kommt es somit zu einem Verlust an Katalysator und Wertprodukt, der sich insbesondere bei mehrstufigen Verfahren, die

8

einen solchen Hydroformylierungsschritt umfassen, negativ auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass beim Einsatz von Phosphorverbindungen, bei denen eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte 5 Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist, die Bildung unerwünschter Produkte im Wesentlichen unterbleibt.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung steht die verbrückende 10 Gruppe Y nicht für eine Gruppe der Formel



worin

20

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

25

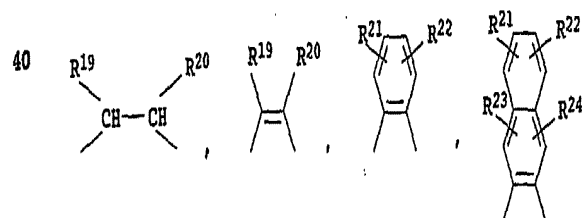
A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $SiR^{15}R^{16}$, NR^{15} oder $CR^{17}R^{18}$ stehen, wobei

30

R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^{17} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{17} oder die Gruppe R^{18} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{18} eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

35

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



45

ist, in denen

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

5

R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶X⁻, Acyl oder Nitro stehen, wobei X⁻ für ein Anionäquivalent steht, und

10

c 0 oder 1 ist.

Derartige Verbindungen sind Gegenstand der internationalen Anmeldung PCT/EP02/03543.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Nonyl, Decyl.

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch substituierte Alkylgruppen. Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², (NE¹E²E³)⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat auf.

Der Ausdruck Cycloalkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Cycloalkylgruppen. Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

10

Der Ausdruck Heterocycloalkyl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^a , COO-M^+ und NE^1E^2 , bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Dioxanyl genannt.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

20

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen auf.

25

Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

30 Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen auf.

35 Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkyloxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, 40 N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-tert.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

M⁺ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Vorzugsweise steht M⁺ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li⁺, Na⁺ oder K⁺ oder für ein Erdalkalimetallkation, für NH₄⁺ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quarternierung von Aminen erhältlich ist. Bevorzugt handelt es sich um Alkalimetallkationen, insbesondere um Natrium- oder Kaliumionen.

X⁻ steht für ein Anionäquivalent, d. h. für ein einwertiges Anion oder den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Anions. Vorzugsweise steht X⁻ für ein Carbonat, Carboxylat oder Halogenid, besonders bevorzugt für Cl⁻ und Br⁻.

Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.

a) Hydroformylierung

Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich sowohl im Wesentlichen reines 1-Buten als auch Gemische von 1-Buten mit 2-Buten und technisch erhältliche C₄-Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2 Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich C₄-Schnitte, die in großen Mengen aus FCC-Anlagen und aus Steamcrackern zur Verfügung stehen. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch von 1,3-Butadien, der isomeren Butene und Butan.

Als Einsatzmaterial geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten z. B. 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% Butene und 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion 40 bis 60 Mol-% 1-Buten, 20 bis 30 Mol-% 2-Buten 5 und weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 3 Mol-% Isobuten (bezogen auf die Butenfraktion). Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um ein Isobuten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einen Steamcracker handelt.

10

Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorpyrrolverbindungen als Liganden weisen vor-
teilhafterweise eine hohe n-Selektivität, auch beim Einsatz von 2-Buten und 2-butenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen als Ein-
satzmaterial auf. Somit können in dem erfindungsgemäßen Verfahren
auch solche Einsatzstoffe wirtschaftlich eingesetzt werden, da
der angestrebte n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten resultiert.

Bevorzugt wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens
eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt, worin einer
oder zwei der Reste R¹, R², R³ und R⁴ für einen der zuvor genann-
ten, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten stehen und die
übrigen für Wasserstoff stehen. Bevorzugt sind Verbindungen der
Formel I, die in 2-Position, 2,5-Position oder 3,4-Position einen
von Wasserstoff verschiedenen Substituenten tragen.

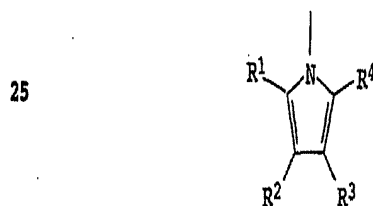
Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten
R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt unter C₁- bis C₈-,
vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl
und tert.-Butyl, Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycar-
bonyl, Isopropylloxycarbonyl und tert.-Butylloxycarbonyl sowie Tri-
fluormethyl.

Bevorzugt wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens
eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt, worin die
Reste R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ zusammen mit den Kohlenstoff-
atomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensi-
ertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen. Wenn R¹
und R² und/oder R³ und R⁴ für ein ankondensiertes, also anellier-
tes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol-
oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise
unsubstituiert und weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Sub-
stituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen,
SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, COOR^a,
Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind
vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nichtanellierten Ring
und/oder im anellierten Ring 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder

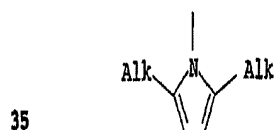
2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Wenn R^1 und R^2 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für Wasserstoff oder steht R^4 für Wasserstoff und R^3 für einen Substituenten, der ausgewählt ist unter C_1 - bis C_9 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl.

Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel I in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der
 10 Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Komplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^a , SR^a ,
 15 $(CHR^bCH_2O)_xR^a$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^a$, worin R^a , E^1 , E^2 , E^3 , R^b , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, der wenigstens einen Liganden der
 20 Formel I umfasst, in dem die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe der Formel



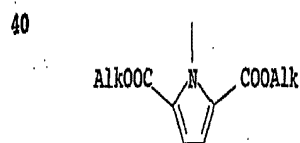
30 ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k



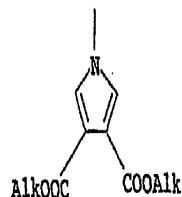
(I.a)



(I.b)

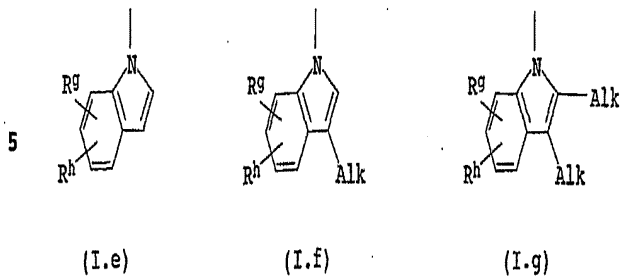


(I.c)

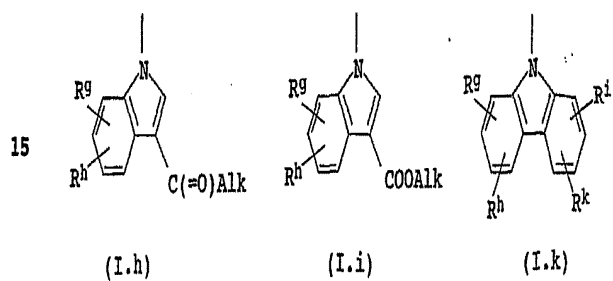


(I.d)

14



10



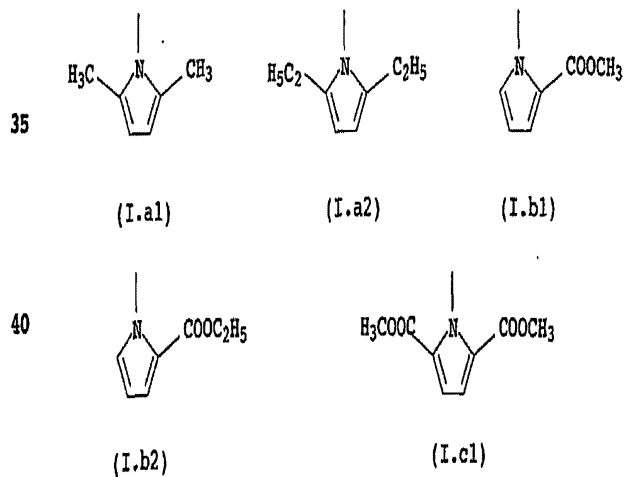
20

worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

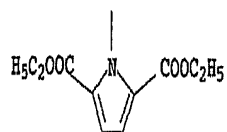
25 R^g, R^h, Rⁱ und R^k unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carboxyl stehen.

30 Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte Pyrrolgruppen aufgelistet:

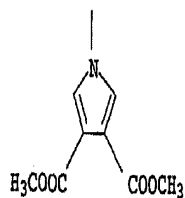


45

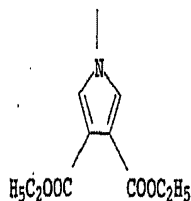
15



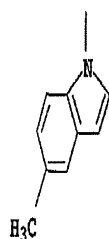
(I.c2)



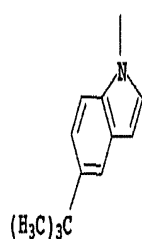
(I.d1)



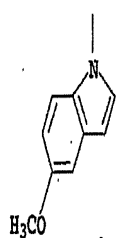
(I.d2)



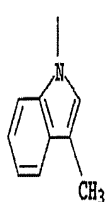
(I.e1)



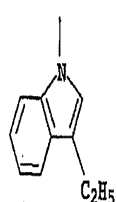
(I.e2)



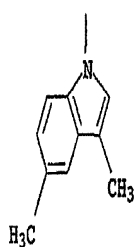
(I.e3)



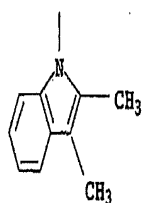
(I.f1)



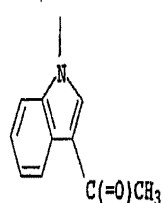
(I.f2)



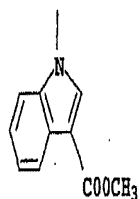
(I.f3)



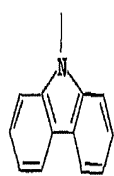
(I.g1)



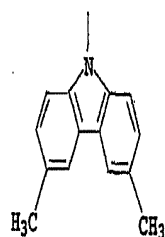
(I.h1)



(I.i1)



(I.k1)



(I.k2)

Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolyl-
 45 gruppe) der Formel I.f1. Hydroformylierungskatalysatoren auf Ba-
 sis von Liganden, die eine oder mehrere 3-Methylindolylgruppe(n)
 an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich durch eine

besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

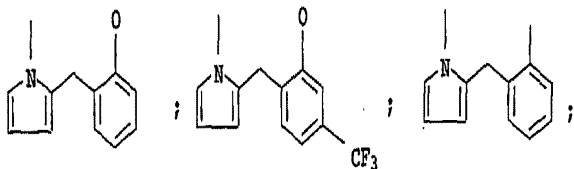
In einer geeigneten Ausführungsform kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 oder kann der Substituent R^2 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 für eine zweibindige Gruppe -I-W stehen, worin

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NR^y oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, bevorzugt CR^dR^e steht, worin R^a , R^b , R^y , R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht.

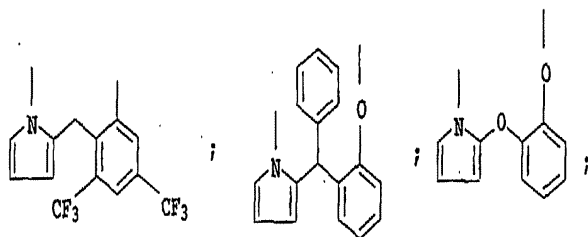
Beispielsweise kann die Pyrrolgruppe gemeinsam mit der Gruppe -I-W- für

20

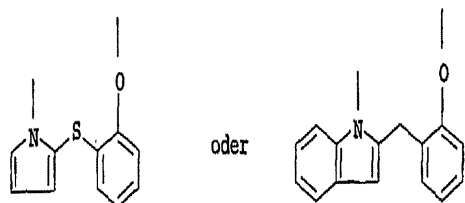


25

30



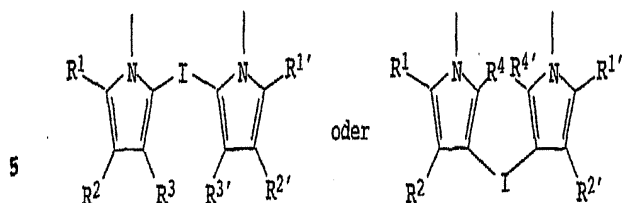
35



40 stehen.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt, die wenigstens einen Liganden der Formel I umfassen, worin die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe gemeinsam mit R^5 eine Gruppe der Formel

17



bildet, worin

10 I für eine chemische Bindung oder für O, S, $\text{SiR}^{\alpha}\text{R}^{\beta}$, NR^{γ} oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkylen, bevorzugt $\text{CR}^{\delta}\text{R}^{\epsilon}$, steht, worin R^{α} , R^{β} , R^{γ} , R^{δ} und R^{ϵ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

15 R^1 , $\text{R}^{1'}$, R^2 , $\text{R}^{2'}$, R^3 , $\text{R}^{3'}$, R^4 und $\text{R}^{4'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a , WCOO-M^+ , $\text{W(SO}_3\text{)R}^a$, $\text{W(SO}_3\text{)-M}^+$, $\text{WPO}_3(\text{R}^a)(\text{R}^b)$, $\text{W(PO}_3\text{)}^{2-}(\text{M}^+)_2$, WNE^1E^2 , $\text{W(NE}^1\text{E}^2\text{E}^3\text{)}^+\text{X}^-$, WOR^a , WSR^a ,
 20 $(\text{CHR}^b\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

25 W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

30 R^a , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

35 M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

40

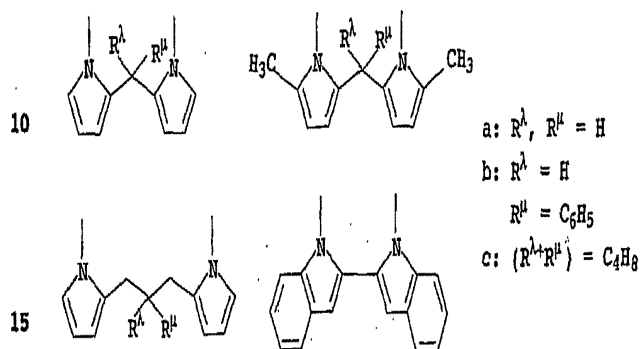
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 und R^2 und/oder $\text{R}^{1'}$ und $\text{R}^{2'}$ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

45

18

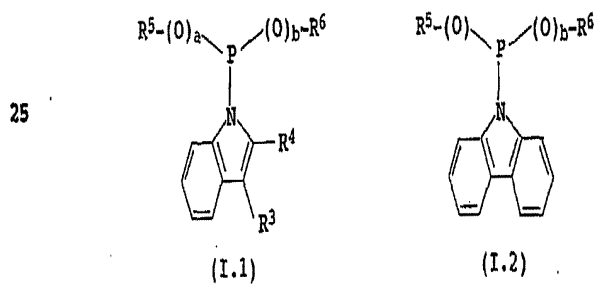
Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C₁-C₄-Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte 5 "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:

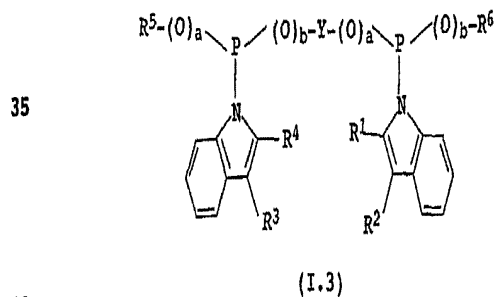


Vorzugsweise ist die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.1 bis I.4

20



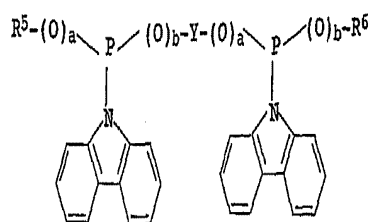
30



40

45

19



(I.4)

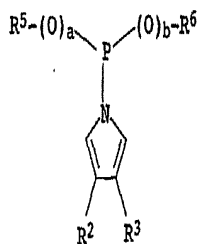
worin

R^1, R^2, R^3, R^4, Y, a und b die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

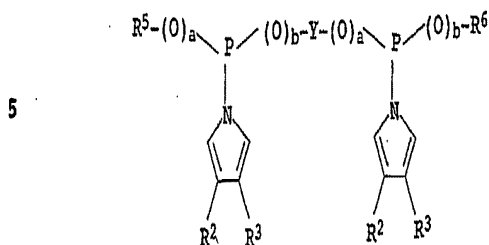
Vorzugsweise stehen in den Formeln I.1 und I.3 die Reste R^1 bis R^4 (falls vorhanden) alle für Wasserstoff. Des Weiteren vorzugsweise stehen R^1 und R^4 für Wasserstoff und sind R^2 und R^3 ausgewählt unter C_1 - bis C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Des Weiteren vorzugsweise sind R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

Vorzugsweise ist die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.5 oder I.6



(I.5)

20



(I.6)

10

worin

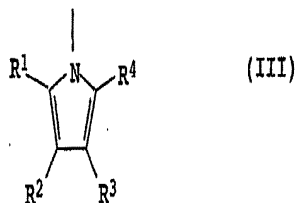
15 R^2 und R^3 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei
wenigstens einer der Reste R^2 oder R^3 nicht für Wasserstoff
steht,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl,
Aryl oder Hetaryl stehen.

20

Vorzugsweise sind in den Formeln I.5 und I.6 die Reste R^2 und R^3
ausgewählt unter C_1-C_8 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl, wie
Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, sowie $COOR^a$, worin R^a
für C_1-C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl,
25 steht.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei
den Liganden der Formel I um einzähnige Liganden. Dann sind die
Reste R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt unter Cycloal-
30 kyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl, vorzugsweise unter Aryl
und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^5 und R^6 für gegebenenfalls substi-
tuierte Phenylreste. Des Weiteren bevorzugt steht R^5 für einen ge-
gebenenfalls substituierten Phenylrest und R^6 für einen gegebenen-
falls substituierten Hetarylrest. Vorzugsweise sind die Hetaryl-
35 reste ausgewählt unter Resten der allgemeinen Formel III



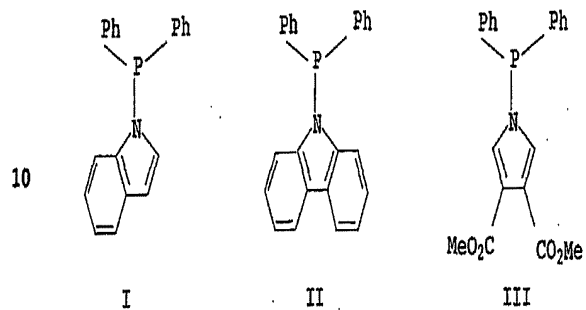
worin

45 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 wie zuvor beschrieben definiert sind, wobei we-
nigstens einer der Reste nicht für Wasserstoff steht.

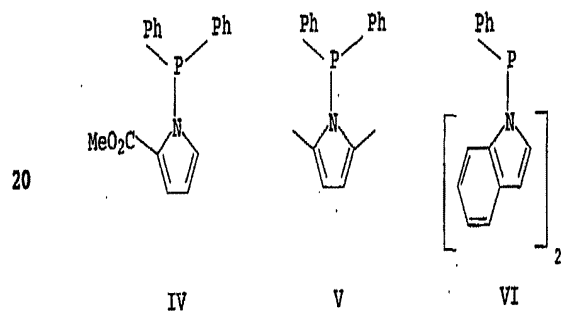
21

Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäß eingesetzten
 einzähnigen Liganden werden im Folgenden einige vorteilhafte Ver-
 bindungen aufgelistet:

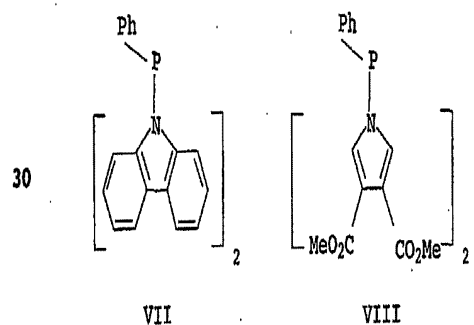
5



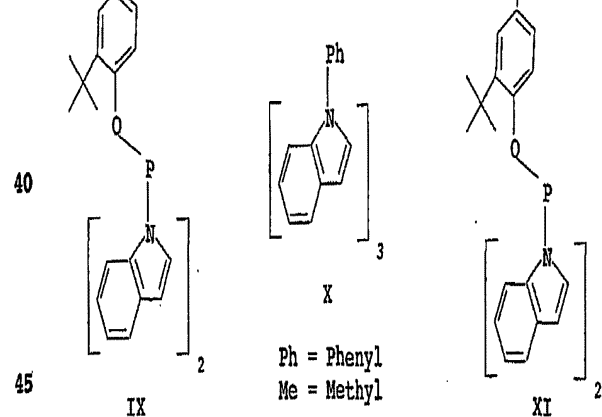
15



25

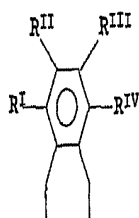


35



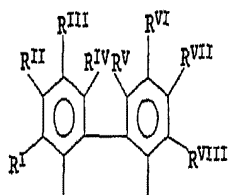
Nach einer zweiten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Liganden der allgemeinen Formel I um zweizählige Liganden. Dann steht einer der Reste R^5 oder R^6 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden der Formel I kovalent miteinander verbindet. Vorzugsweise ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.t

10



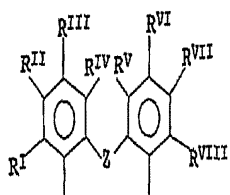
15

(II.a)

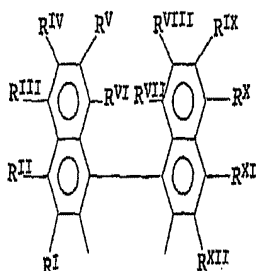


(II.b)

20

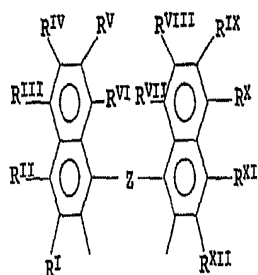


(II.c)



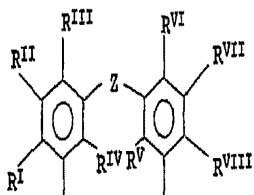
(II.d)

25



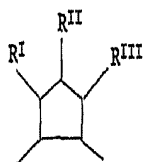
(II.e)

35



(II.f)

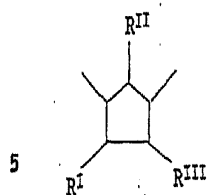
40



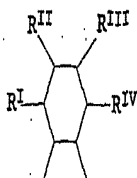
(II.g)

45

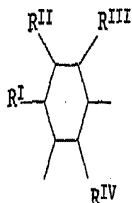
23



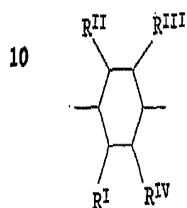
(II.h)



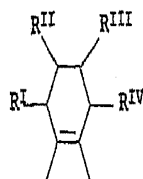
(II.i)



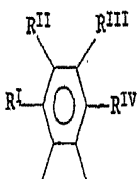
(II.k)



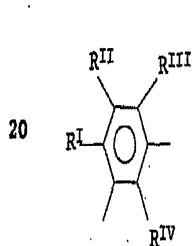
(II.l)



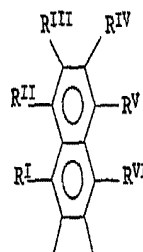
(II.m)



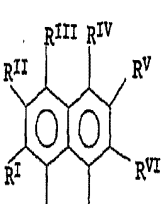
(II.n)



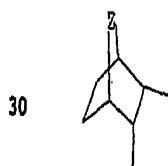
(II.o)



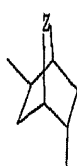
(II.p)



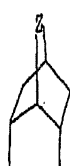
(II.q)



(II.r)



(II.s)



(II.t)

35 worin

R^I bis R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E⁴ und E⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

40 Z für O, S, NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ steht, wobei R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

24

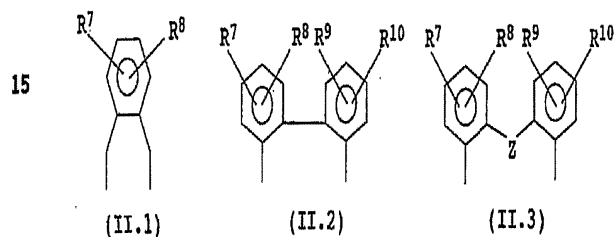
oder Z für eine C₁- bis C₄-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

- 5 oder Z für eine C₂- bis C₄-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ unterbrochen ist,

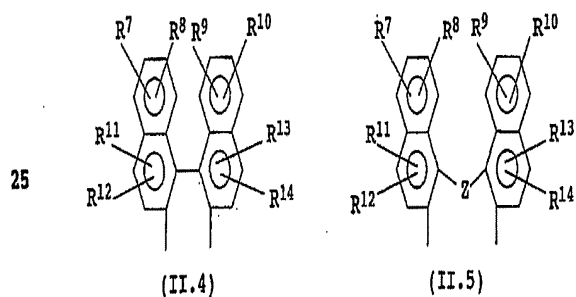
wobei in den Gruppen der Formeln II.g bis II.m einer der Reste R^I bis R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann.

10

Vorzugsweise ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.5



20



30 worin

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NR⁴E⁵, Alkylen-NR⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E⁴ und E⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

- 35 Z für O, S, NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ steht, wobei
 40 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

45

oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ unterbrochen ist,

Die Substituenten R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ stehen im Allgemeinen für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R⁷ und R⁹ für Wasserstoff und R⁸ und R¹⁰ für C₁- bis C₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Es versteht sich von selbst, dass die nicht mit Substituenten besetzten Positionen der Phenylringe der Brückengruppe Y ein Wasserstoffatom tragen.

Die Substituenten R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ stehen bevorzugt für Wasserstoff.

Wenn R⁷ und/oder R⁹ für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, COOR^f, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.a, worin R^I und R^{IV} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^I und R^{IV} ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} und R^{III} für Wasserstoff.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^{IV} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I, R^{II}, R^{III}, R^{VI}, R^{VII} und R^{VIII} für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt stehen R^I und R^{VIII} für tert.-Butyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl,

Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^{II} und R^{VII} für Wasserstoff stehen. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

10 Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.c, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{IV} und R^V unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^I, R^{II}, R^{III}, R^{VI}, R^{VII} und R^{VIII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.c, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylenbrücke steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylenbrücke, die zwei C₁-C₄-Alkylreste, insbesondere zwei Methylreste, aufweist. Vorzugsweise stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.d, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

35 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.e, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.f, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylengruppe, die zwei C₁-C₄-Alkylreste, speziell zwei Methylreste, aufweist. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy.

voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Insbesondere sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

5

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.g, worin R^I, R^{II} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.g, 10 worin das Ringkohlenstoffatom, das den Rest R^{II} trägt, kein zusätzliches Wasserstoffatom, sondern eine Oxo-Gruppe oder ein Ketall davon trägt und R^I und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.h, 15 worin R^I, R^{II} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.h, worin das Ringkohlenstoffatom, das den Rest R^{II} trägt, kein zusätzliches Wasserstoffatom, sondern eine Oxo-Gruppe oder ein Ketall davon trägt und R^I und R^{III} für Wasserstoff stehen. 20

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.i, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

25 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.k, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.l, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

30

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.m, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.n, 35 worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.n, worin einer der Reste R^I bis R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann wenigstens einer der Reste 40 R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.o, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

45 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.o, worin einer der Reste R^I, R^{II}, R^{III} oder R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann einer der

Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.p, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in den Verbindungen II.p R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.q, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{IV} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

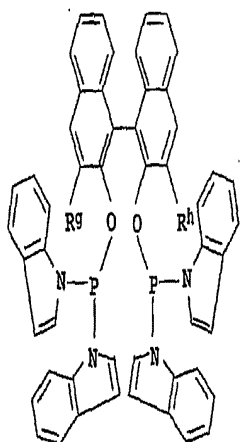
Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.r, II.s oder II.t, worin Z für CH_2 , C_2H_2 oder C_2H_4 steht.

Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäß eingesetzten zweizähnigen Verbindungen werden im Folgenden einige aufgelistet:

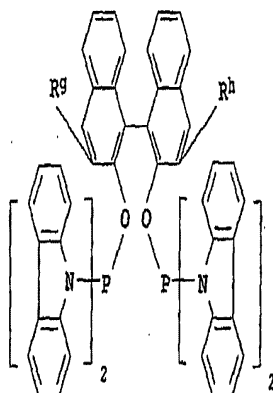
30

35

40



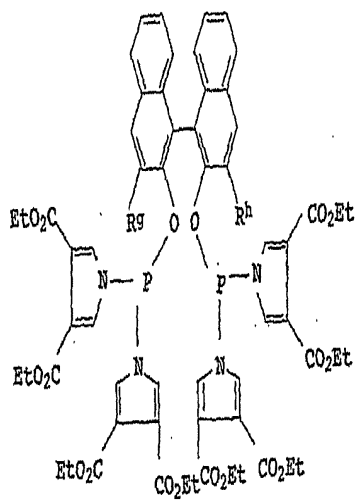
XI



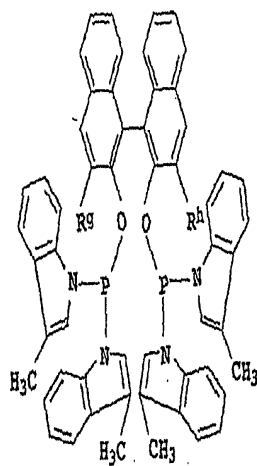
XII

45

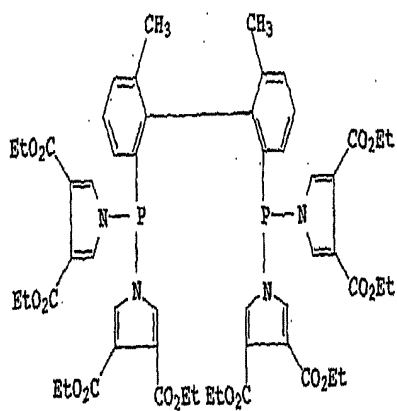
29



XIII

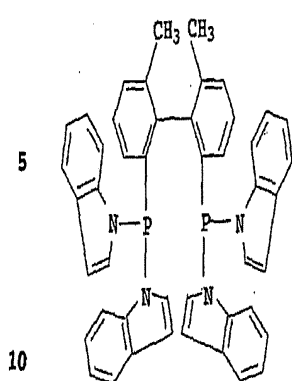


XIV

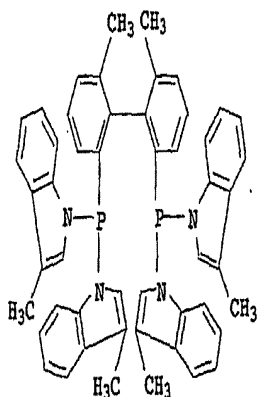


XV

30

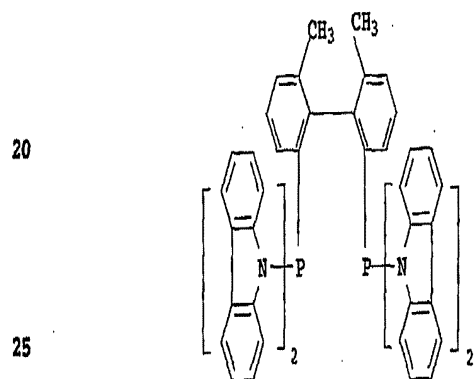


XVI



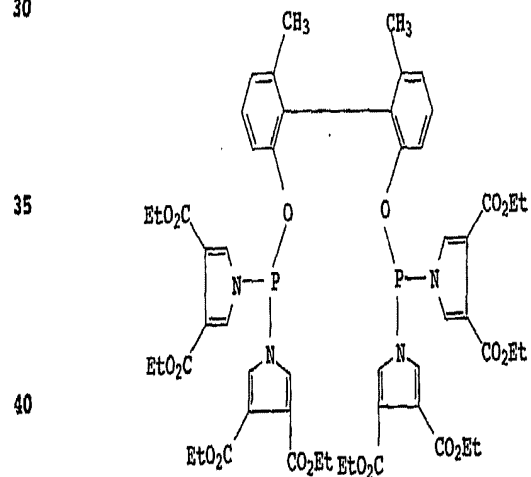
XVII

15



XVIII

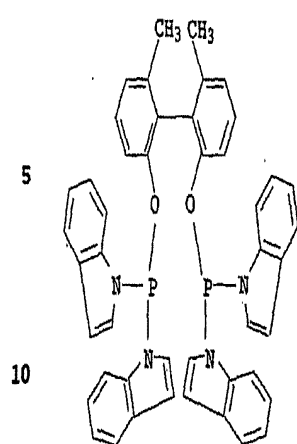
30



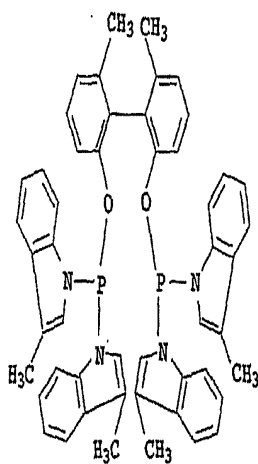
XIX

45

31

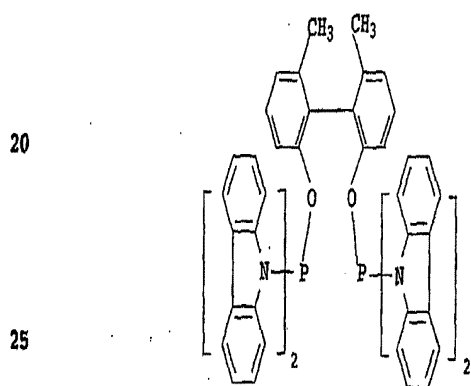


XX



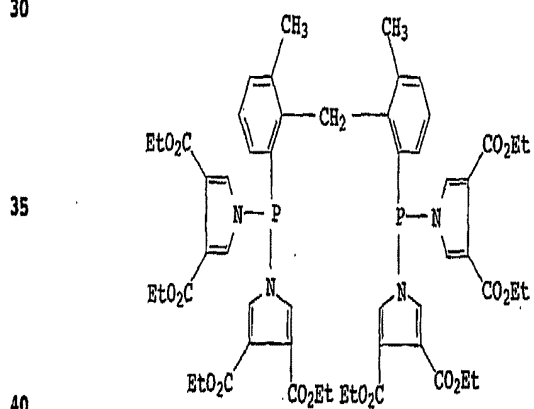
XXI

15



XXII

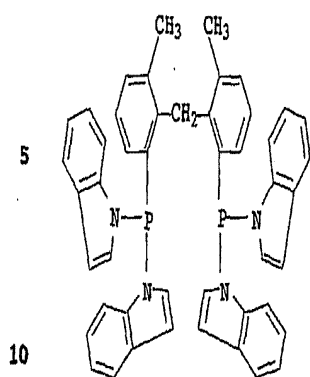
30



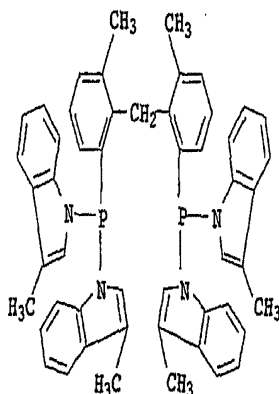
XXIII

45

32

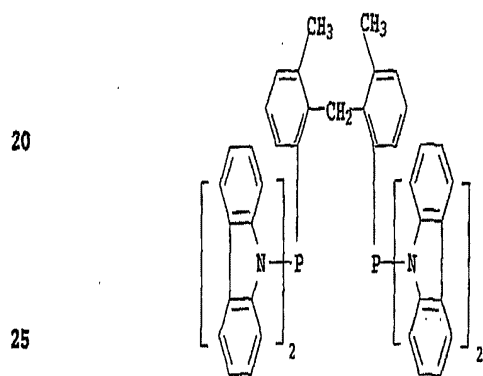


XXIV



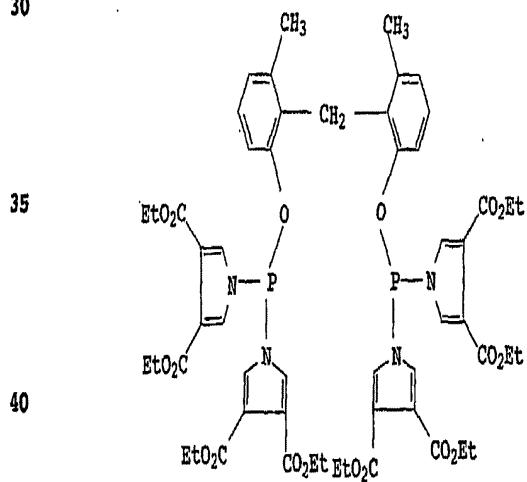
XXV

15



XXVI

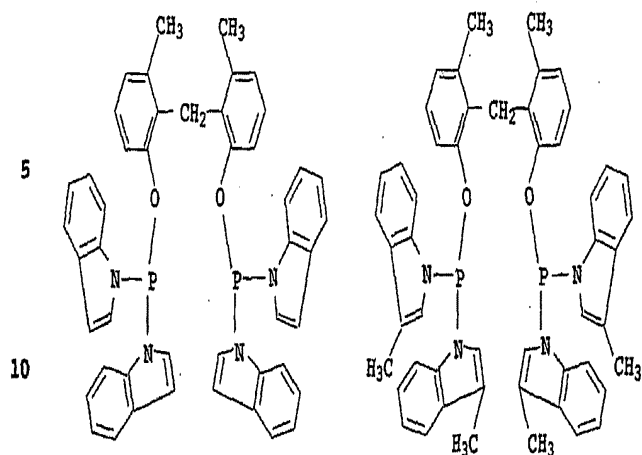
30



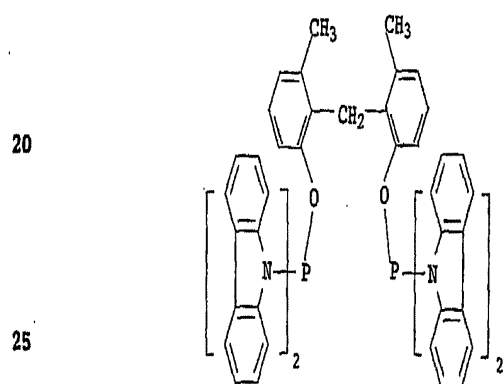
XXVII

45

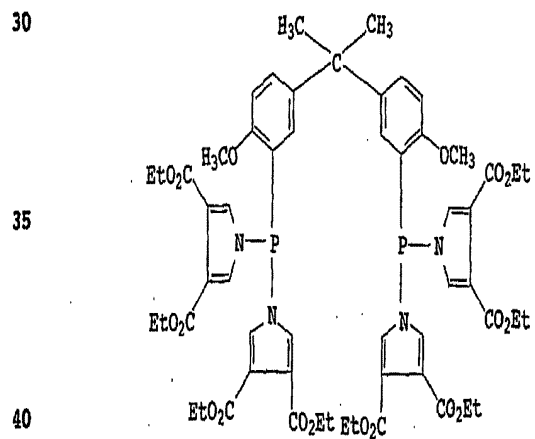
33



15

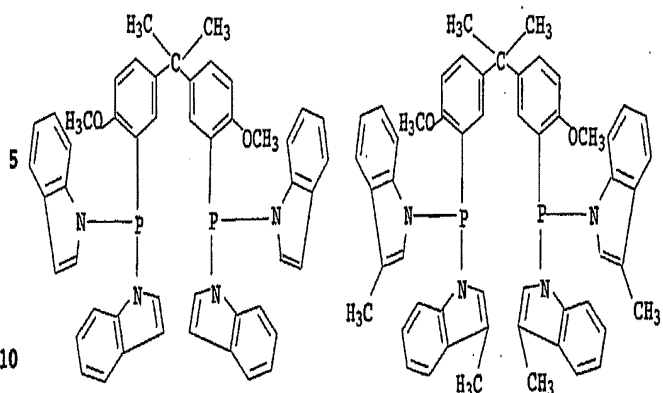


30



45

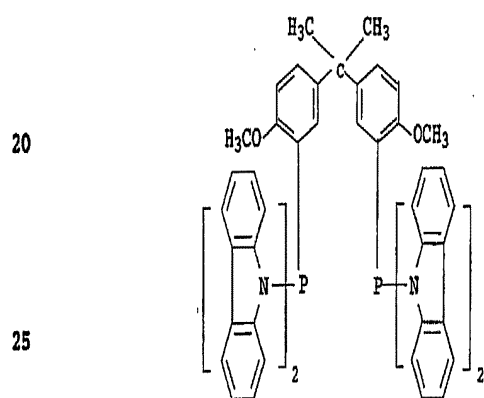
34



XXXII

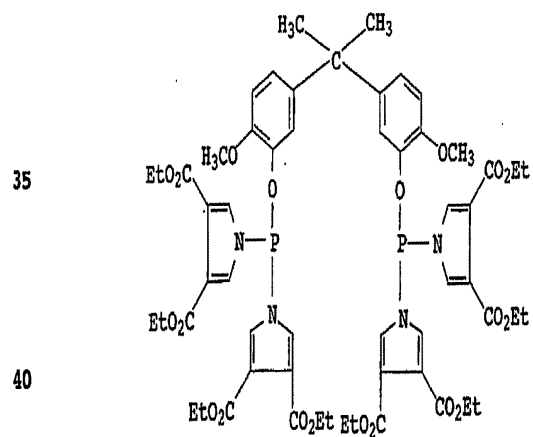
XXXIII

15



XXXIV

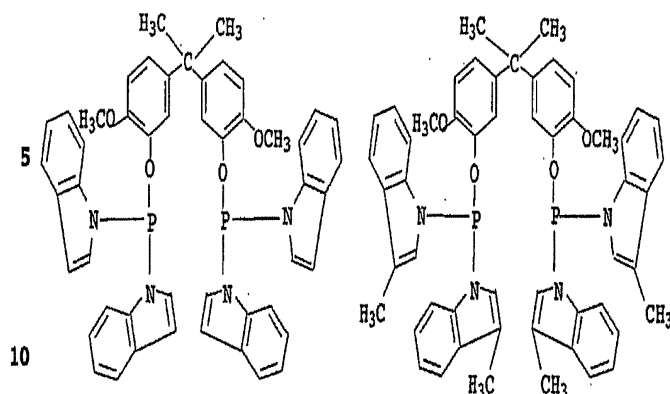
30



XXXV

45

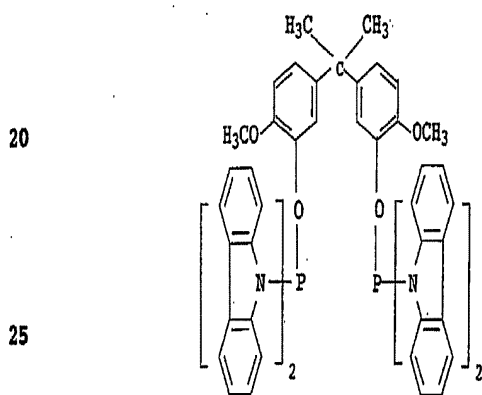
35



XXXVI

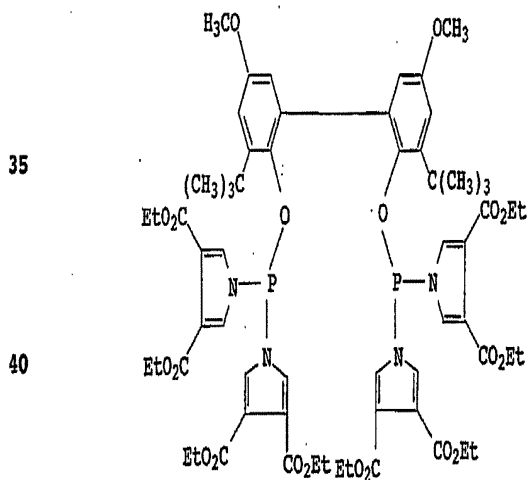
XXXVII

15



XXXVIII

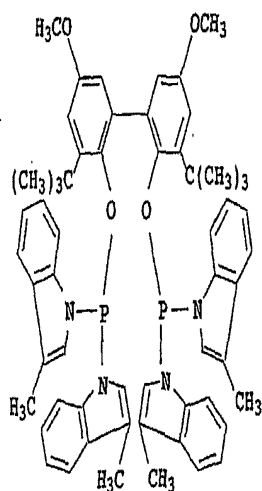
30



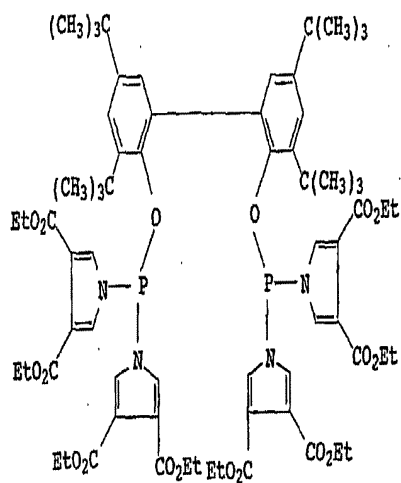
XXXIX

45

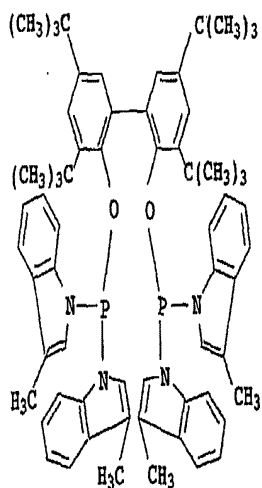
36



XL

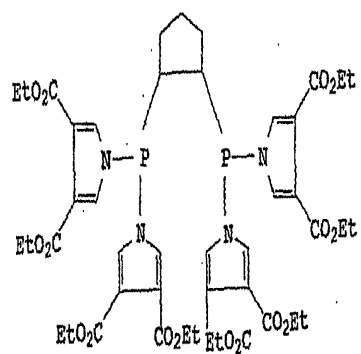


XLI

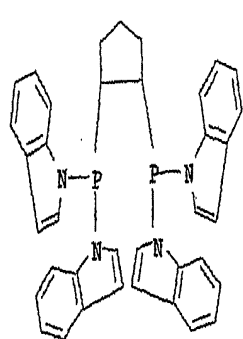


XLII

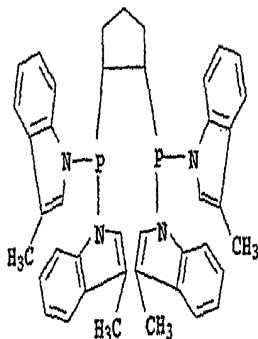
37



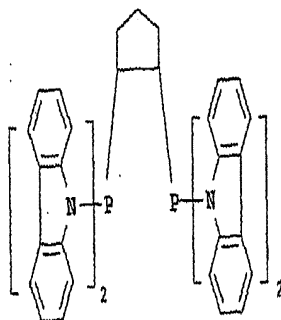
XLIII



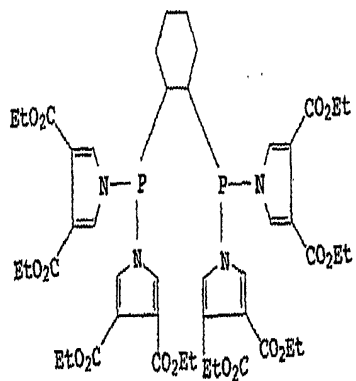
XLIV



XLV

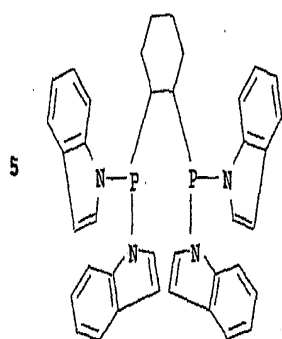


XLVI

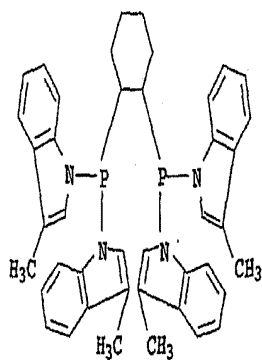


XLVII

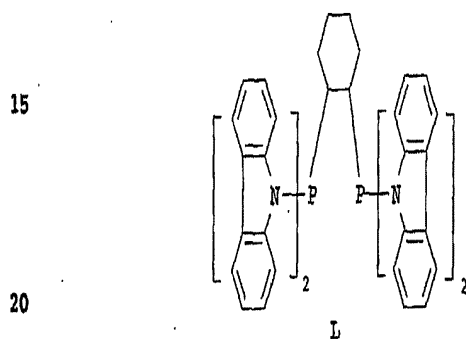
38



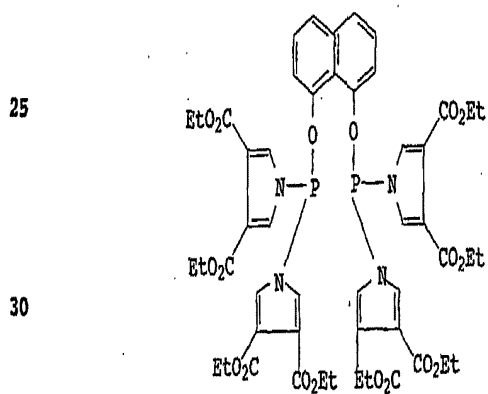
XLVIII



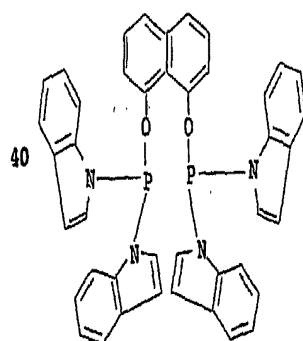
XLIX



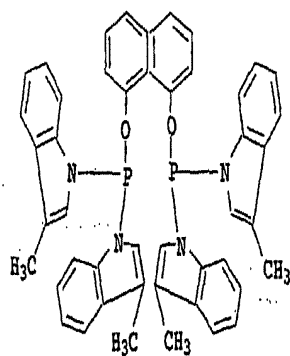
L



LI

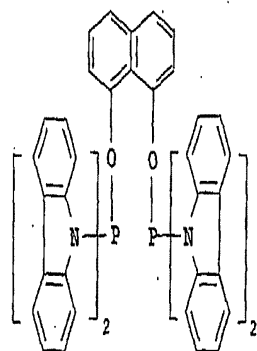


LII

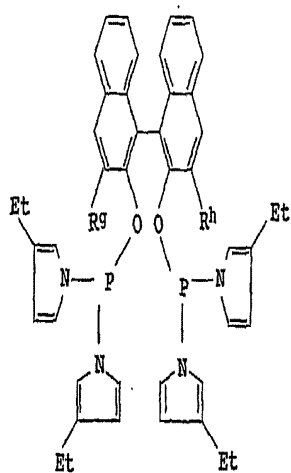


LIII

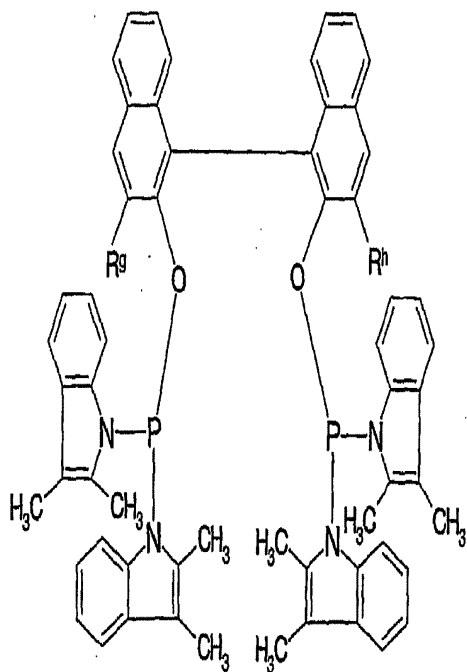
39



LIV



LV



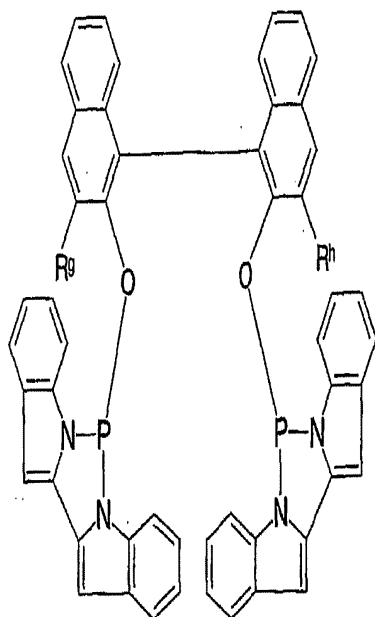
LVI

40

5

10

15

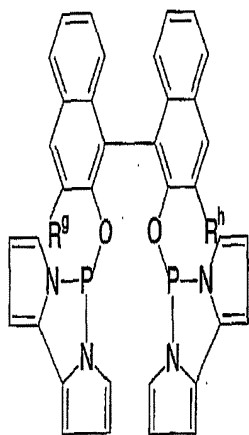


LVII

20

25

30

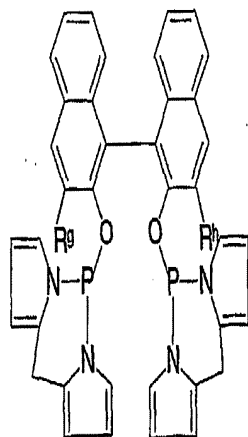


LVIII

35

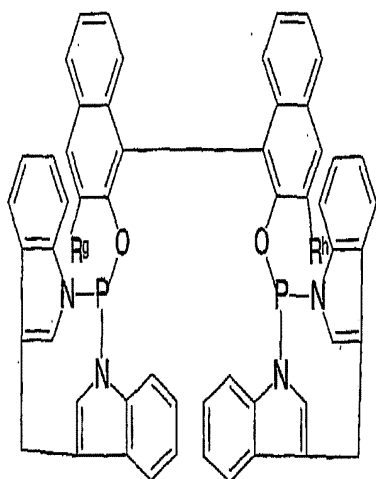
40

45

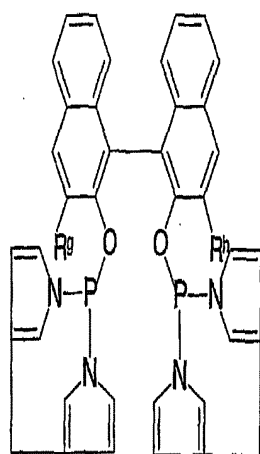


LIX

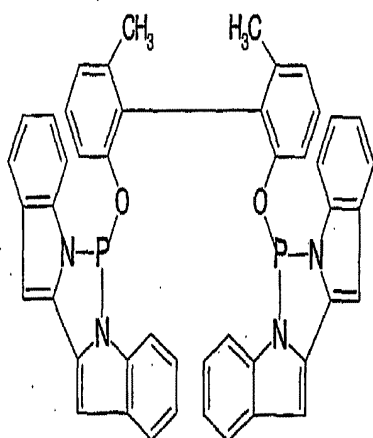
41



LX

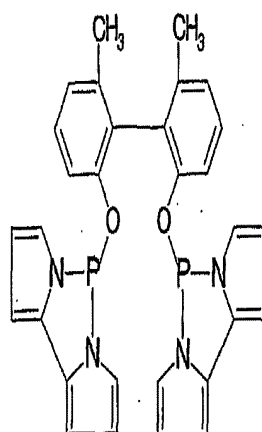


LXI

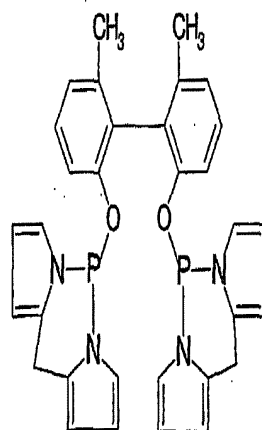


LXII

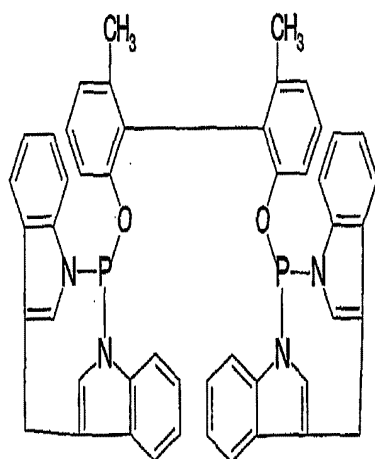
42



LXIII

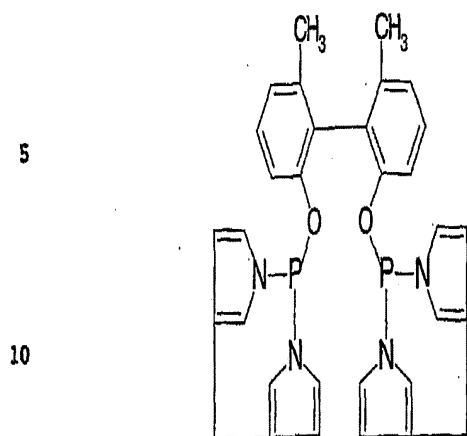


LXIV



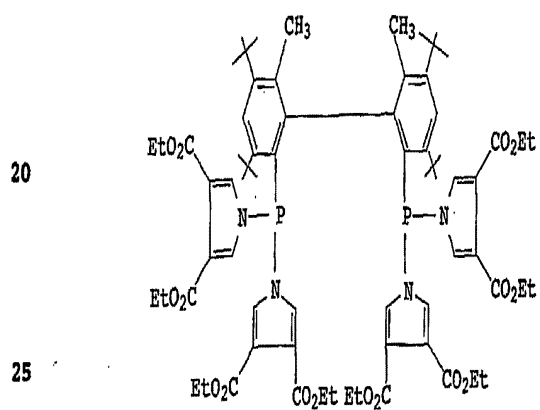
LXV

43



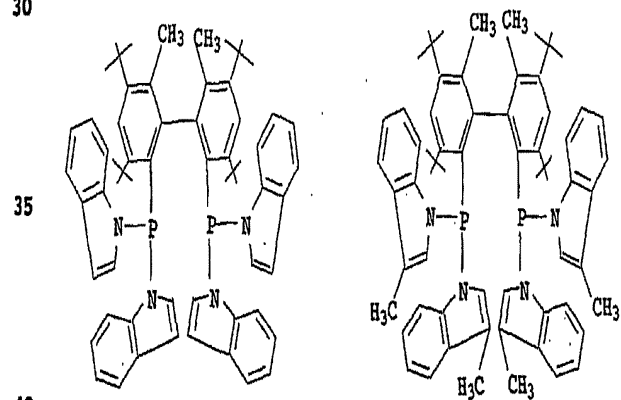
LXVI

15



LXVII

30

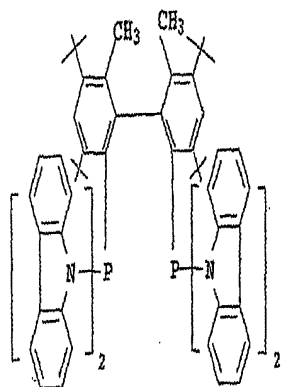


LXVIII

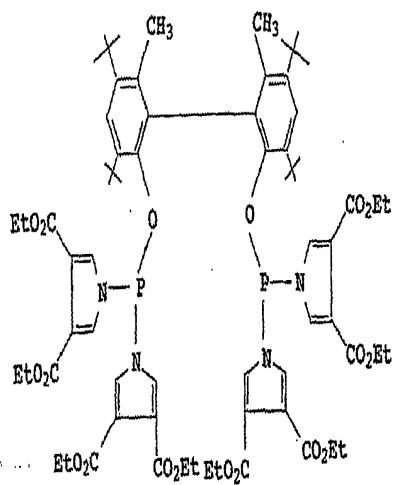
LXIX

45

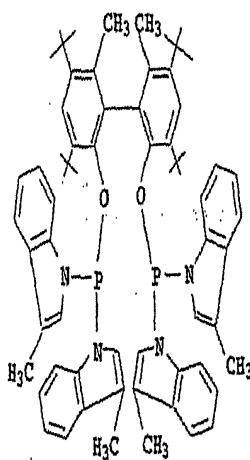
44



LXX

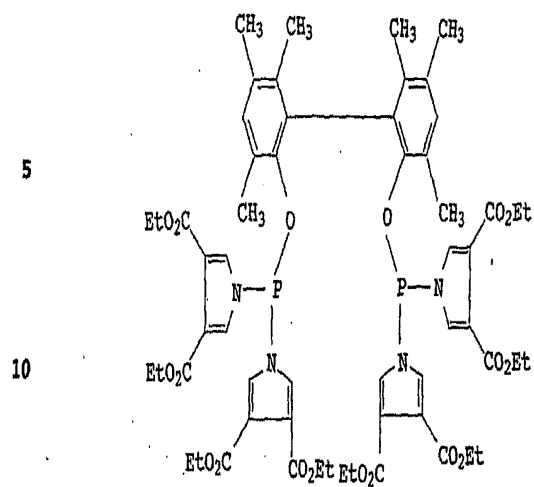


LXXI



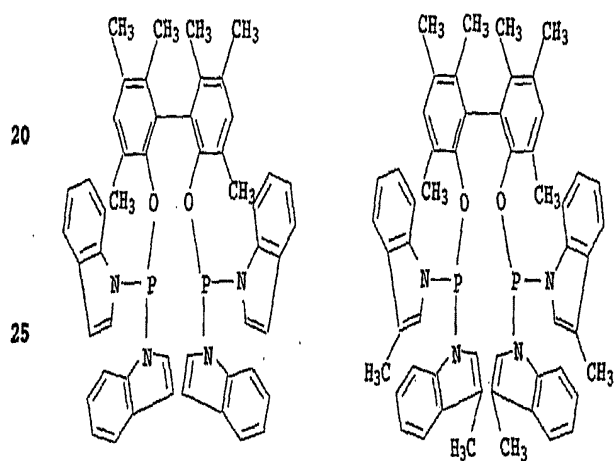
LXXII

45



LXXIII

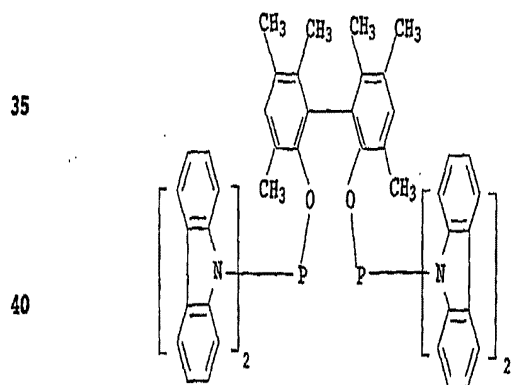
15



LXXIV

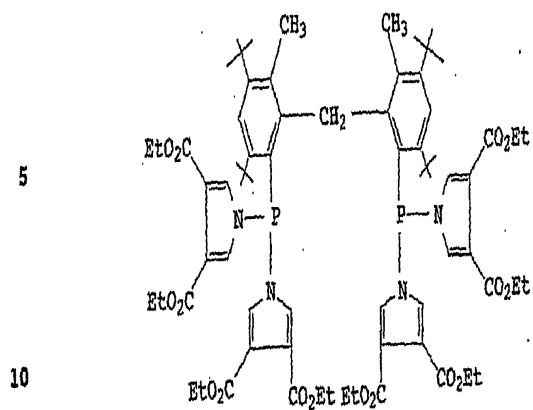
LXXV

30

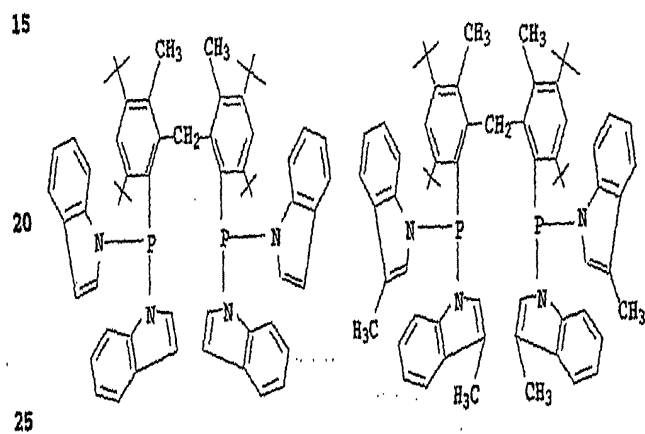


LXXVI

46



LXXVII



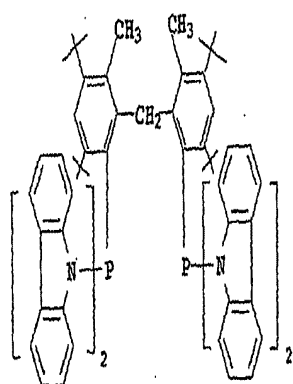
LXXVIII

LXXIX

30

35

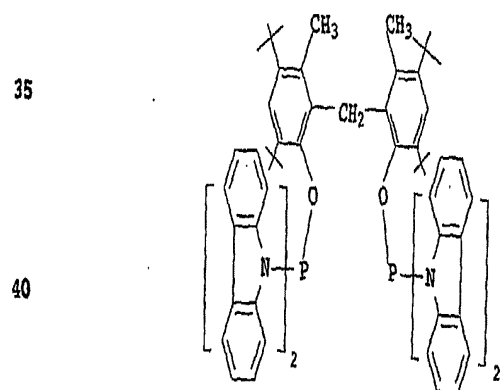
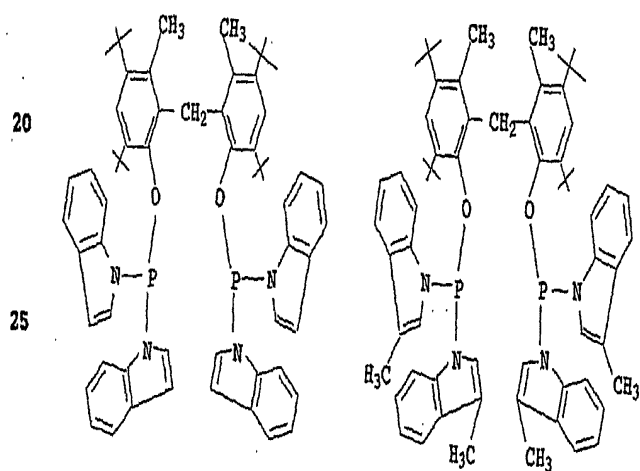
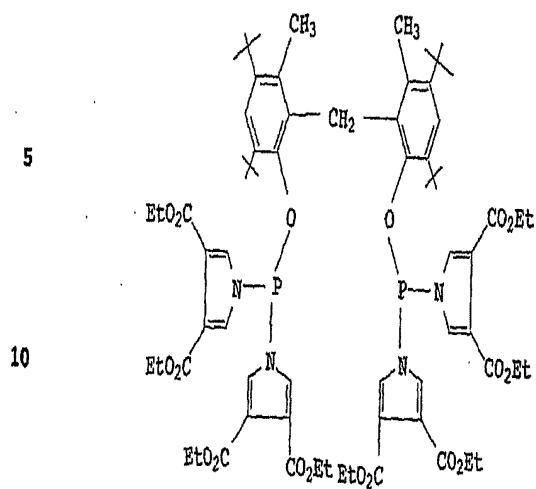
40



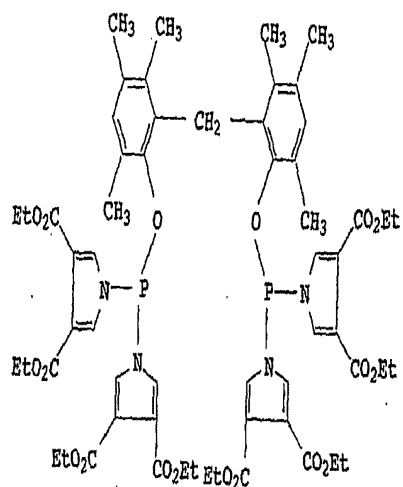
LXXX

45

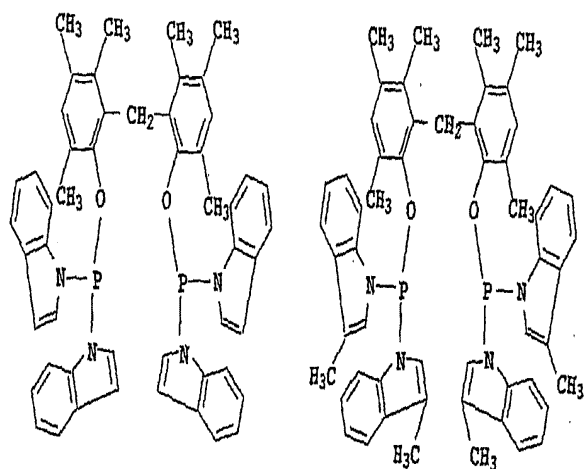
47



48

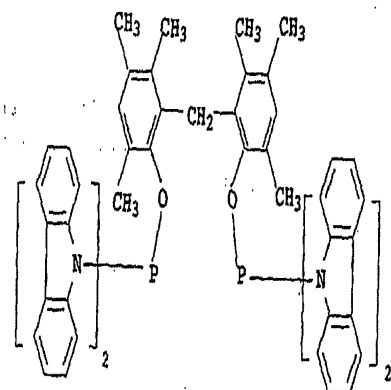


LXXXV



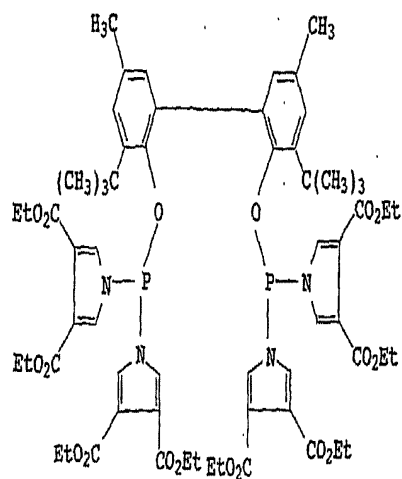
LXXVI

LXXXVII

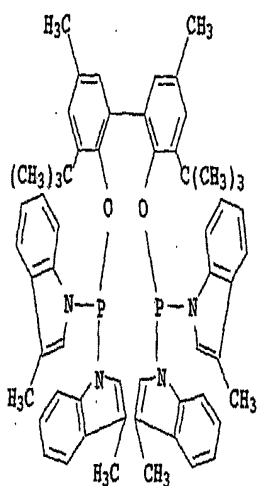


LXXXVIII

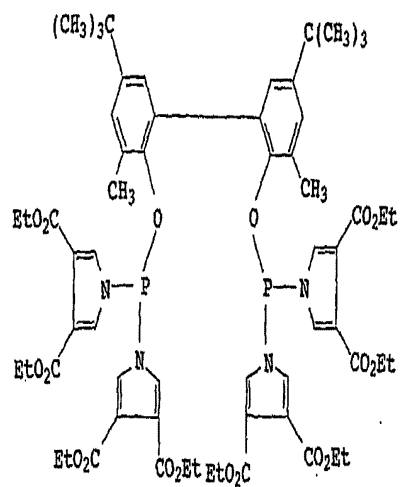
49



LXXXIX

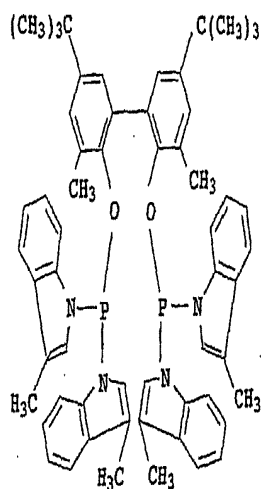


LXXXX



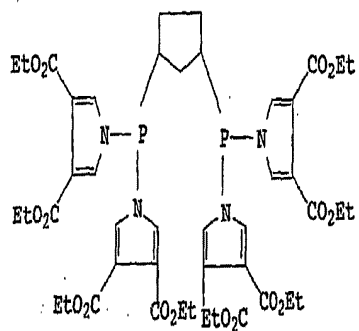
LXXXXI

50

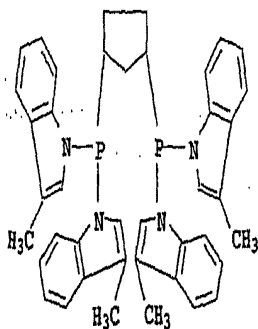


LXXXII

LXXXIII



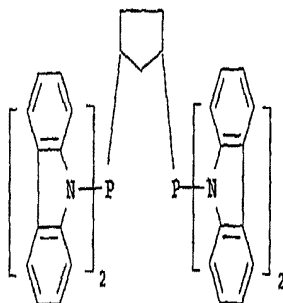
LXXXIV



LXXXV

51

5



10

LXXXXVI

Me = Methyl

Et = Ethyl

15 R⁹ = H, CarboxylatR^h = H, Carboxylat

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten einzähnigen
 Phosphorpyrrolverbindungen der allgemeinen Formel I kann bei-
 20 spielsweise gemäß folgendem Schema 1 erfolgen:

25

30

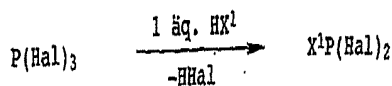
35

40

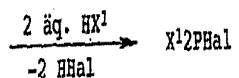
45

52

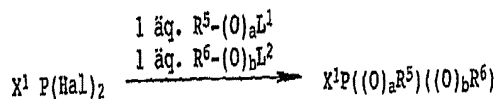
Schema 1



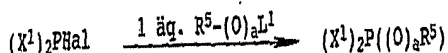
5



10

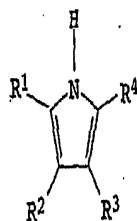


15



Hal = Cl, Br

20

X¹ =

25

L¹, L² = Abgangsgruppen

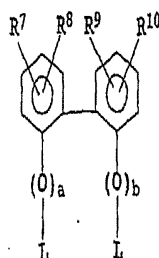
30 Darin haben R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die zuvor genannte Bedeutung. L¹ und L² stehen für eine Abgangsgruppe, die falls a bzw. b für die Zahl 0 steht, beispielsweise ausgewählt ist unter Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, SO₃M mit M = Wasserstoff oder Alkalimetall, insbesondere Li, Na oder K, oder falls a bzw. b für

35 die Zahl 1 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, C(O)CF₃, SO₂CH₃, SO₂-Tolyl oder SO₂CF₃ stehen kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten zweizähligen Phosphorpyrrolverbindungen der Formel I kann analog zu Schema 1

40 ausgehend von Verbindungen L¹-(O)_b-Y-(O)_a-L¹ erfolgen.

So kann die Herstellung von Verbindungen der Formel II.2 beispielsweise ausgehend von Verbindungen der Formel II.2a



(II.2a)

5
10 erfolgen, in denen R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , a und b die genannte Bedeutung haben und L für eine Abgangsgruppe steht, die falls a und b für die Zahl 0 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, SO_3M mit M = Wasserstoff oder Alkalimetall, insbesondere Li, Na oder K, stehen kann, oder falls a und b für die Zahl 1 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, $C(O)CF_3$, SO_2CH_3 , SO_2 -Tolyl oder SO_2CF_3 stehen kann.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit a , $b = 0$ können gemäß den von van Leuwen et al., Organometallics 14, 20 3081 (1995) angegebenen Methoden hergestellt werden.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit a , $b = 1$ und $L = Br$, können z. B. aus den entsprechenden 2,2'-Dibromverbindungen der allgemeinen Formel II ($a, b = 0$; $L = Br$) z. B. durch Metallierung mit Alkalimetallorganyle, wie *n*-Butyllithium, tert. Butyllithium oder dergleichen, anschließende Umsetzung mit einem Boran, wie $B(OCH_3)_3$ oder $B(OCH(CH_3)_2)_3$ und Oxidation der dabei gebildeten Diboranverbindung mit einem Peroxid, vorzugsweise Wasserstoffperoxid in Gegenwart von wässrigem Alkalimetallhydroxid, vorzugsweise Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, erhalten werden.

Zur Anknüpfung der Gruppen $PX^1((O)_aR^5)$ und $PX^1((O)_bR^6)$ werden die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a vorteilhaft mit einer Halogenverbindung der Formel $HalPX^1((O)_aR^5)$ und $HalPX^1((O)_bR^6)$ in Gegenwart einer Base umgesetzt. Hal steht hierbei vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen $HalPX^1((O)_aR^5)$ und $HalPX^1((O)_bR^6)$ können beispielsweise in Analogie zur Methode von Petersen et al., J. Am. Chem. Soc. 117, 7696 (1995) durch Umsetzung der betreffenden substituierten und/oder anellierten Pyrrolverbindung mit dem betreffenden Phosphortrihalogenid, z. B. Phosphortrichlorid, in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, erhalten werden, wobei die Stöchiometrie dieser Umsetzung zu beachten ist.

In Analogie zu dieser Vorgehensweise können z. B. aus den betreffenden Hydroxyaryl-pyrrolyl-Verbindungen durch Umsetzung mit dem Phosphortrihalogenid in Gegenwart eines tertiären Amins die entsprechenden Ausgangsverbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ erhalten werden.

Durch stufenweise Synthese sind weitere Ausgangsverbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ erhältlich. So kann z. B. durch Umsetzung von Phenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, das Phenoxyphosphordichlorid erzeugt werden, das nach Umsetzung mit einem Äquivalent der betreffenden Pyrrolverbindung, z. B. Pyrrol, in Gegenwart eines tertiären Amins, Phenoxy-pyrrolyl-phosphorchlorid ergibt.

Die Herstellung der 2,2'-Bisindol-Ausgangsverbindungen kann in Analogie zu Tetrahedron 51, 5637 (1995) und Tetrahedron 51, 12801 (1995) erfolgen, die Herstellung der Bis-2,2'-pyrrolyl-methane entsprechend den Angaben von J. Org. Chem. 64, 1391 (1999) und die Herstellung der 2'-Pyrrolyl-o-phenoxy-methane nach J. Org. Chem. 46, 5060 (1981).

Zur Herstellung der Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel II.6 aus den Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a durch deren Umsetzung mit den Verbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ müssen die Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a zunächst aktiviert werden.

Für Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit $a, b = 0$ gelingt dies vorteilhaft durch Metallierung mittels einer Alkalimetallorganyl-Verbindung, vorzugsweise mit einer Alkylolithiumverbindung, wie n-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Methylolithium, wobei die Abgangsgruppe L in separater Umsetzung durch das betreffende Alkalimetallatom, vorzugsweise Lithium, ersetzt wird.

Nach Zugabe von $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ zu dieser metallierten Verbindung bilden sich die entsprechenden Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I mit $a, b = 0$.

Für die Aktivierung der Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit $a, b = 1$ ist in der Regel keine separate Aktivierung mit Alkalimetallorganyl-Verbindungen erforderlich. Im Allgemeinen führt die Umsetzung dieser Verbindungen mit den Verbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie Triethylamin, oder einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid, beispielsweise Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, direkt zu den erfindungsgemäßen

Pnicogenchelativverbindungen der allgemeinen Formel I mit $a, b = 0$.

Anstelle von Verbindungen der Formel II.2a (mit $a, b = 0$) mit $L =$ Halogen oder SO_3Me können auch solche Verbindungen mit $L =$ Wasserstoff lithiiert werden, in denen in der meta-Position von A^2 ($A^2 = O$ oder S) sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxy-carbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 41, 3652-3654 (1976); J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Chelatverbindungen der Formel I umgesetzt werden.

15

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_gZ_a(CO)_eG_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für einen phosphorhaltigen Liganden der Formel I und d, e, f, g für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G , stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäßen Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren, nicht-erfindungsgemäßen Liganden, z.B. aus der Klasse der Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, Triarylphosphite, Triarylphosphinite, Triarylphosphonate, Phosphabenzole, Trialkylphosphine oder Phosphametalloccene enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Liganden bilden sich z.B. in einer Gleichgewichtsreaktion nach Zusatz eines nicht-erfindungsgemäßen Liganden zu einem Komplex der allgemeinen Formel $H_gZ_a(CO)_eG_f$.

35

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche, nicht-erfindungsgemäße Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungs-

bedingungen umsetzen.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthenoat, sowie der Kobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkano-

len, beispielsweise Essigester oder Texanol[®], Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Di-alkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die N-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z.B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3M , CO_2M mit $\text{M} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionischen Flüssigkeiten" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Das Molmengenverhältnis von Verbindung I zum Metall der VIII. Nebengruppe im Hydroformylierungsmedium liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1, vorzugsweise von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1.

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und

einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 1:99 bis 80:20, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

10

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

30 b) Auftrennung

Nach einer geeigneten Verfahrensvariante wird die in Schritt a) nach Abtrennung des Katalysatorsystems erhaltene produktangereicherte Fraktion einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.

c) Aldolkondensation

Zwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β -ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt a) bzw. nach der Auftrennung in Schritt b) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal aufweist, so untergehen diese ebenfalls eine Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanol-haltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen.

20

d) Hydrierung

Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

25

Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch selektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können.

30

Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

40

Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

45

e) Auftrennung

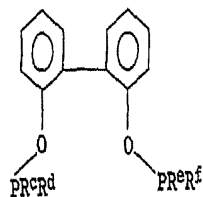
Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten 5 Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen.

10 Hydroformylierungskatalysatoren, die einen Komplex wenigstens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweisen, der als Liganden mindestens eine Pyrrolphosphorverbindung der allgemeinen Formel I mit substituiertem und/oder anelliertem Pyrrolgerüst aufweist, eignen sich in vorteilhafter Weise für den 15 Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol. Dabei weisen die Katalysatoren eine hohe n-Selektivität auf, so dass sowohl beim Einsatz von im Wesentlichen reinem 1-Buten als auch beim Einsatz von 1-Buten/2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie beispielsweise C₄-Schnitten eine gute Ausbeute an 20 n-Valeraldehyd erhalten wird. Des Weiteren eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auch zur Doppelbindungsisomerisierung von einer innenständigen auf eine endständige Position, so dass auch beim Einsatz von 2-Buten und höhere Konzentrationen an 2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen n-Valeral- 25 dehyd in guten Ausbeuten erhalten wird. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auf Basis von substituierten bzw. anellierten Pyrrolgerüsten im Wesentlichen keine Zersetzung unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in Anwesenheit von Aldehyden. Vorteilhafterweise werden auch in Gegen- 30 wart von Luftsauerstoff und/oder Licht und/oder Säuren und/oder bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen, wie bis zu etwa 150 °C, im Wesentlichen keine Zersetzungsprodukte gebildet, so dass auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators, insbesondere bei der 35 Aufarbeitung, verzichtet werden kann.

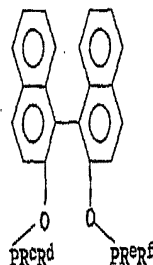
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Verbin- 40 dung der Formel I, wie zuvor beschrieben, enthalten, ausgenommen Verbindungen der Formel

61

5

a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$ 10 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl})$; $R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$ c: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Carbazolyl})$ d: $R^c, R^d, R^e, R^f = (3,4,5,6\text{-Tetrahydrocarbazol-1-yl})$ e: $R^c, R^d, R^e, R^f = (\text{Isoindol-1-yl})$;

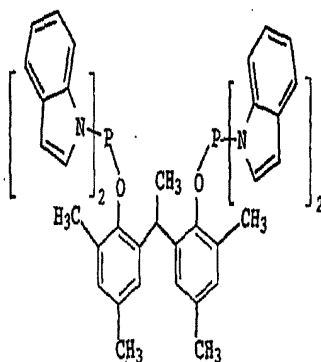
15



20

a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$ 25 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl})$; $R^d, R^f = \text{Phenyl}$ c: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl})$; $R^d, R^f = (1\text{-Pyrrolyl})$ d: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl})$; $R^d, R^f = (O\text{-}(2\text{-Isopropyl-5-methyl-phenyl}))$ e: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl})$; $R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$ 30 f: $R^c, R^e = (1\text{-Carbazolyl})$; $R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$;

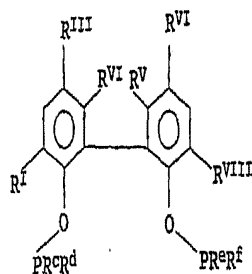
35



40

45

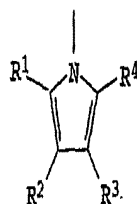
62



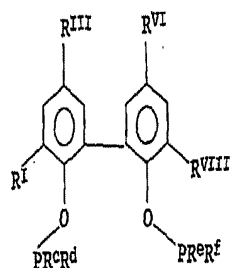
worin

R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel



stehen, worin R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen;

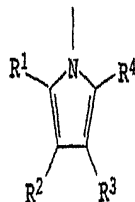


worin

R^I, R^{III}, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel

63



5

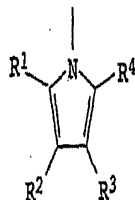
stehen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Liganden der Formel I wird auf die diesbezüglichen Ausführungen unter Verfahrensschritt a) in vollem Umfang Bezug genommen.

15 Bevorzugt sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert, aufweisen, in denen in wenigstens einer der Gruppen der Formel

20



25

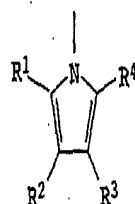
die Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkylresten, insbesondere unter Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

30

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 dieser Gruppen auf.

Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit
35 einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert, aufweisen, in denen wenigstens eine der Gruppen der Formel

40



45

für 3-Alkylindol-1-yl, insbesondere für 3-Methylindol-1-yl, steht.

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 2,3-Dialkylindol-1-ylgruppen, wie 2,3-Dimethylindol-1-ylgruppen auf.

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 3-Alkylindol-1-ylgruppen, wie 3-Methylindol-1-ylgruppen (1-Skatolylgruppen), auf.

10

Katalysatoren auf Basis von 3-Alkylindol-1-ylgruppen zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus.

Vorzugsweise ist das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt unter Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich ganz allgemein in Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Vorteilhafterweise wird bei einem Einsatz von Phosphorverbindungen, bei denen substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppen über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft sind, als Liganden in Hydroformylierungskatalysatoren eine Zersetzung bzw. die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden. Dies betrifft insbesondere die bei Katalysatoren auf Basis von unsubstituierten Pyrrolgruppen zum Teil beobachtete Zersetzung an Licht bzw. bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur. Auch unter den Hydroformylierungsbedingungen und bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zeichnen sich Katalysatoren auf Basis von Liganden, die substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppen aufweisen, durch eine höhere Stabilität gegenüber Katalysatoren auf Basis von Liganden, die unsubstituierte Pyrrolgruppen aufweisen, aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie zuvor definiert.

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Bedingungen der Hydroformylierung und speziell der eingesetzten Liganden der Formel I wird auf das zuvor zu Schritt a) Gesagte Bezug genommen.

- 5 Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B.
- 10 Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, Allylalkohole etc.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

- 20 Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_3 - bis C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - bis C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol,
- 25 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - bis C_{20} -Alkenole, -Alkendiole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin
- 35 Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

- 40 Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen,
- 45 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- 20 - thermisches Cracken (Steamcracken),
 - katalytisches Dehydrieren und
 - chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.
- 25 Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine.
- 30 Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).
- 35 Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrautenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem
- 40 Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygas®-prozess etc.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter

den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

Überraschenderweise haben die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellten Katalysatoren nicht nur eine hohe Aktivität bezüglich der Hydroformylierung endständiger Olefine, sondern ebenfalls bezüglich der isomerisierenden Hydroformylierung von Olefinen mit internen Doppelbindungen zu Aldehydprodukten mit hoher Linearität. Vorteilhafterweise findet unter den Bedingungen der Hydroformylierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eine Hydrierung der Olefine nur in sehr geringem Ausmaß statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

Wie erwähnt stellt die Hydrocyanierung von Olefinen ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren dar. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Ver-

fahren, in situ hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C_5 -Mononitrile mit nichtkonjugierter $C=C$ - und $C\equiv N$ -Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C_4 -Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C_5 -Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C_4 -Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

35

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

45

Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5 Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann be-
10 kannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

15

Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen
25 Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines Liganden der allgemeinen Formel I einsetzt.

Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen
30 Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in
35 situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung
40 genannten Olefine.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

45

Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocar-

boxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

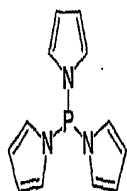
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend eine erfindungsgemäße P-haltige Verbindung, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung und zur Metathese.

10 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Es wurden die folgenden Liganden eingesetzt:

15 Vergleichsbeispiel 1

Lagerung von Vergleichsligand A bei Raumtemperatur



Vergleichsligand A

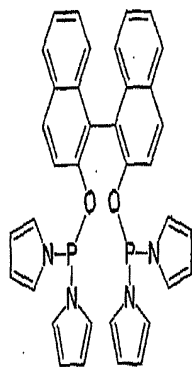
Vergleichsligand A wurde gemäß K.G. Moloy et al., J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) hergestellt. Die Synthese führt zu
30 sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +79 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 5 Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Nach acht Wochen bildete sich eine teerartige Verbindung, die in der Katalyse nicht mehr eingesetzt werden konnte.

35 Hydroformylierung von 2-Octen mit Vergleichsligand A

0,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 8 mg Vergleichsligand A (60 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Xylol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g 2-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Die Umsatz betrug 74 %, die Aldehydselektivität 44 % und die Linearität 51 %. Der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug
45 85 %.

Vergleichsbeispiel 2

Lagerung von Vergleichsligand B bei Raumtemperatur



Vergleichsligand B

Vergleichsligand B wurde gemäß US 5,710,344 hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +69 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 10 Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte einen Ligandabbau von 20 %.

Hydroformylierung von 1-Octen vor Lagerung bei Raumtemperatur

1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat) und 36,9 mg Vergleichsligand B (106 ppm Rh, Verhältnis Ligand : Metall = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol-AH® (Phthalsäureester von 2-Ethylhexanol der BASF Aktienges.) gelöst, vermischt und in einem 100 ml-Autoklaven bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98 %, die Aldehydselektivität 59 % und die Linearität 99 %. Die Selektivität zu internen Octenen betrug 41 %.

Hydroformylierung von 1-Octen nach Lagerung bei Raumtemperatur

1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 36,9 mg Vergleichsligand B (106 ppm Rh, Verhältnis Ligand : Metall = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol-AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen mit der Spritze zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 20 %, die Aldehydselektivität 5 % und die Linearität 71 %. Die Selektivität zu internen Octenen betrug 95 %.

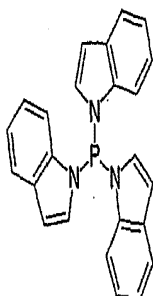
72

Beispiel 1

Lagerung von Ligand C bei Raumtemperatur

5

10



Ligand C

15

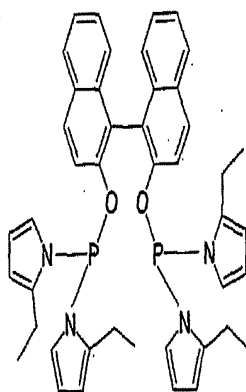
Ligand C wurde analog K.G. Moloy et al., J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +67 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 3 Monate bei Raumtemperatur konnte keine Dunkelfärbung festgestellt werden. Weder Erhitzen noch Behandlung mit Wasser führte zu einer stofflichen Veränderung.

Beispiel 2

25 Synthese von Ligand D

30

35



Ligand D

40

8,2 g (60 mmol) PCl_3 wurden bei -70°C unter Argon in Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 11,7 g (120 mmol) 2-Ethylpyrrol langsam zugegeben und danach 18,2 g (180 mmol) Triethylamin ebenfalls langsam zugetropft. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 6 g (21 mmol) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl gelöst in 50 ml Tetrahy-

73

drofuran langsam zugetropft, wobei die Temperatur bis auf 35 °C anstieg. Nach vollendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, ein farbloser Feststoff ($\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$) abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methanol gewaschen, wobei ein Feststoff zurückbleibt, der im Vakuum getrocknet wird. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 133$.

Hydroformylierung von 1-Octen

10 1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 44,8 mg Ligand D wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) hydroformyliert. Der Umsatz betrug 91 %, die Aldehydselektivität 63 % und die Linearität 91 %. Die Selektivität zu internen Olefinen betrug 37 %.

Hydroformylierung von 1-Octen nach Lagerung des Liganden bei Raumtemperatur

20

Nach Lagerung des Liganden bei Raumtemperatur unter Argon für 10 Tage wurde nur eine leichte Farbvertiefung beobachtet.

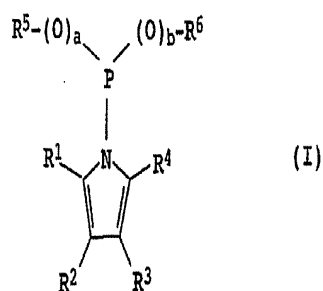
1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 44,8 mg Ligand D (nach 10-tägiger Lagerung unter Argon bei Raumtemperatur) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) hydroformyliert. Der Umsatz betrug 92 %, die Aldehydselektivität 60 % und die Linearität 89 %. Die Selektivität zu internen Olefinen betrug 40 %.

Die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, dass durch geeignete Substituenten am Pyrrolring eine erhebliche Erhöhung der Ligandstabilität erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I



umfasst, worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)₂-(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)⁺X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

75

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

5 X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

10 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹, R², R³ und R⁴ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

15 mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ oder R⁴ nicht für Wasserstoff steht, und dass R⁵ und R⁶ nicht mit einander verknüpft sind,

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei einer der Reste R⁵ oder R⁶ auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden oder Formel I kovalent miteinander verbindet, und

25 a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

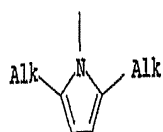
30 b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

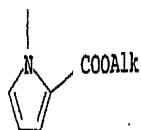
35 d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

40 e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

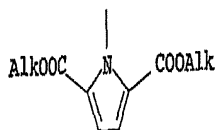
45 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man wenigstens einen Liganden der Formel I einsetzt, in dem die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k



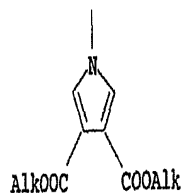
(I.a)



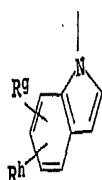
(I.b)



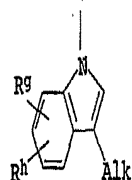
(I.c)



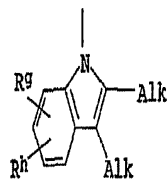
(I.d)



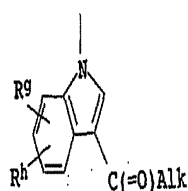
(I.e)



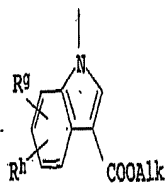
(I.f)



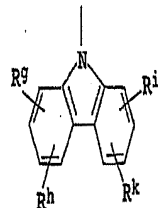
(I.g)



(I.h)



(I.i)



(I.k)

35 worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

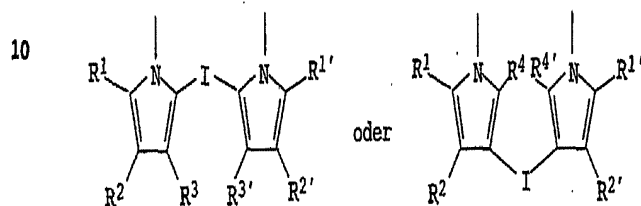
40 R_g, R_h, Rⁱ und R^k unabhängig voneinander für Wasserstoff,
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl,
C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carboxyl stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man wenigstens einen Li-
ganden der Formel I einsetzt, in dem die über das pyrrolische
45 Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe für

77

eine 3-Alkylindolylgruppe, bevorzugt eine 3-Methylindolylgruppe, steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man wenigstens einen Li-
 5 ganden der Formel I einsetzt, worin die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe ge-
 meinsam mit R⁵ eine Gruppe der Formel



bildet, worin

- I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^y oder
 gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt
 20 CR^δR^ε, steht, worin R^a, R^b, R^y, R^δ und R^ε unabhängig von-
 einander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocyclo-
 alkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

- R¹, R^{1'}, R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴ und R^{4'} unabhängig voneinander
 25 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl,
 Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺,
 WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)+X⁻, WOR-
^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Ha-
 logen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

- 30 worin

- W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder
 eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis
 35 20 Brückenatomen steht,

- R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Re-
 ste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cyclo-
 alkyl oder Aryl bedeuten,

- 40 R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

- M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

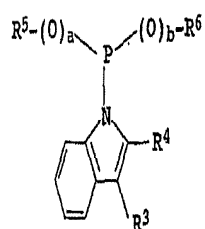
- 45 X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

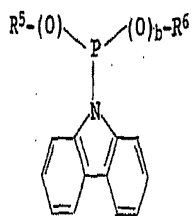
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 und R^2 und/oder $R^{1'}$ und $R^{2'}$ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.1 bis I.4

15



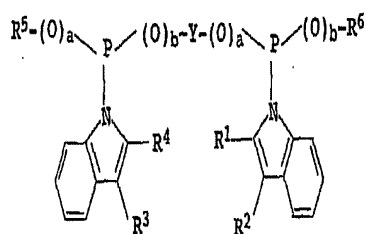
(I.1)



(I.2)

20

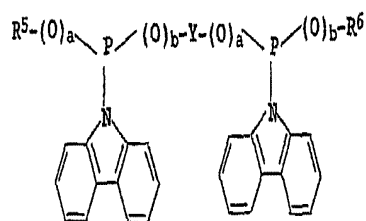
25



(I.3)

30

35



(I.4)

40

45

worin

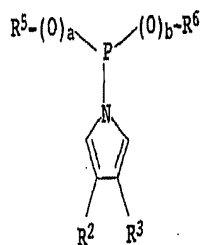
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y , a und b die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und

5

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.5 und I.6

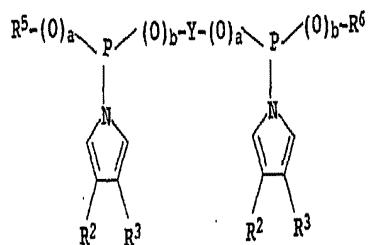
15



20

(I.5)

25



30

(I.6)

worin

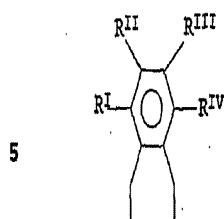
- 35 R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei wenigstens einer der Reste R^2 oder R^3 nicht für Wasserstoff steht,

40

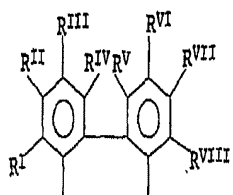
R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Formel I die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.a bis II.t

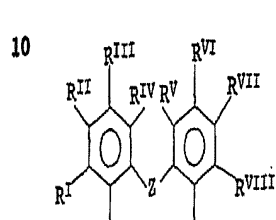
45



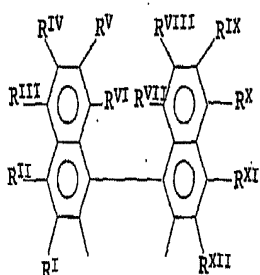
(II.a)



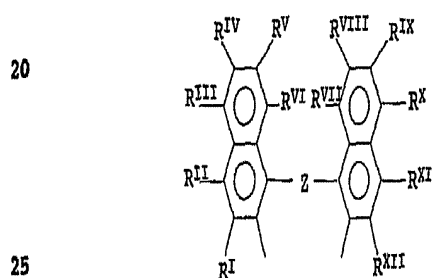
(II.b)



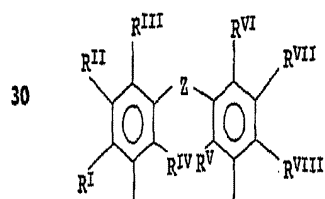
(II.c)



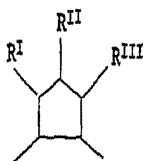
(II.d)



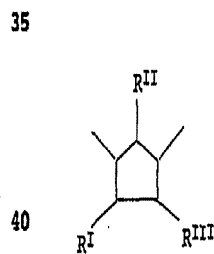
(II.e)



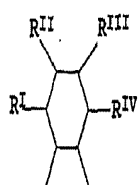
(II.f)



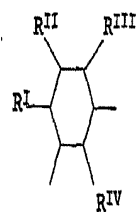
(II.g)



(II.h)

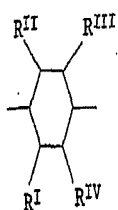


(II.i)

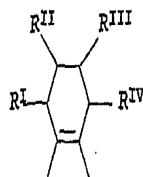


(II.k)

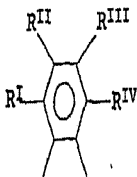
81



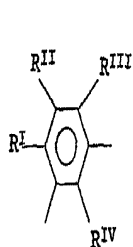
(II.l)



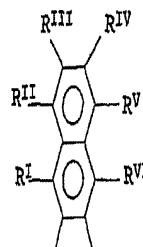
(II.m)



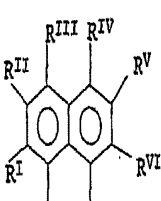
(II.n)



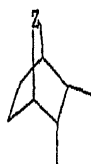
(II.o)



(II.p)



(II.q)



(II.r)



(II.s)



(II.t)

worin

R^I bis R^{III} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

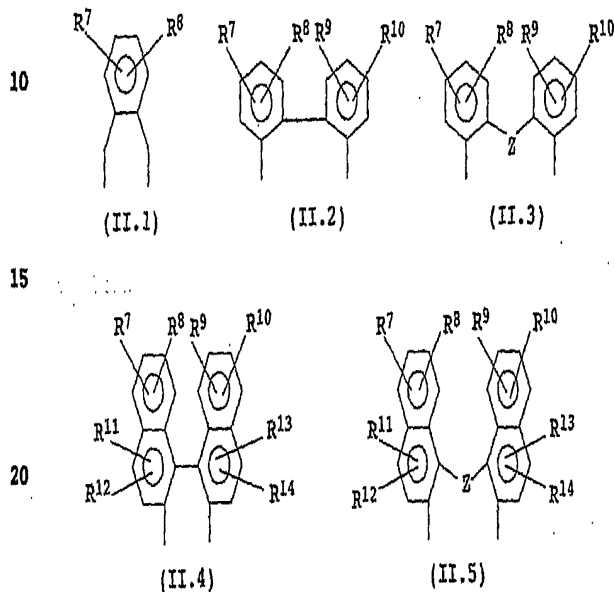
Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - bis C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

oder Z für eine C_2 - bis C_4 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist,

wobei in den Gruppen der Formeln II.g bis II.m einer der Reste R^I bis R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Formel I die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.5



25 worin

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

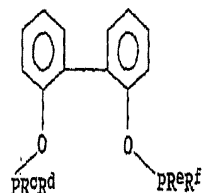
35 Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

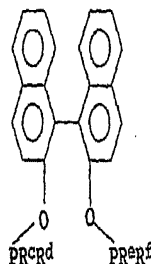
oder Z für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist.

83

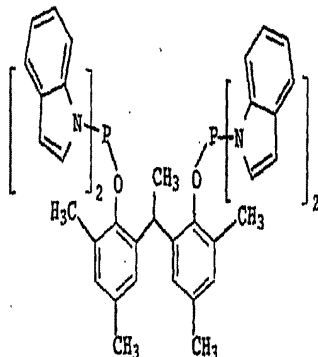
9. Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten, ausgenommen Verbindungen der Formeln



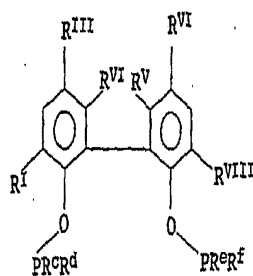
- a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$
 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$
 c: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Carbazolyl})$
 d: $R^c, R^d, R^e, R^f = (3,4,5,6\text{-Tetrahydrocarbazol-1-yl})$
 e: $R^c, R^d, R^e, R^f = (Isoindol-1-yl);$



- a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$
 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = \text{Phenyl}$
 c: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (1\text{-Pyrrolyl})$
 d: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-}(2\text{-Isopropyl-5-methyl-phenyl}))$
 e: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$
 f: $R^c, R^e = (1\text{-Carbazolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl});$



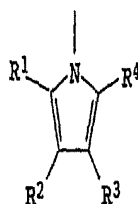
84



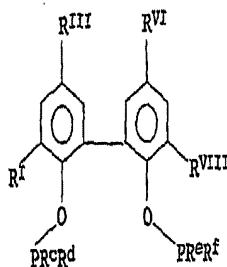
worin

R^I , R^{III} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

R^c , R^d , R^e und R^f für Gruppen der Formel



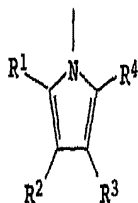
stehen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen;



worin

R^I , R^{III} , R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

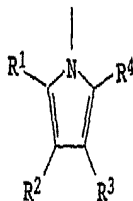
R^c , R^d , R^e und R^f für Gruppen der Formel



85

stehen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, aufweisen, in denen wenigstens eine der Gruppen der Formel



für 3-Alkylindol-1-yl, insbesondere für 3-Methylindol-1-yl, steht.

- 20 11. Katalysatoren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, in denen das Metall ausgewählt ist aus Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.
12. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.
13. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 9 bis 11 definiert.
14. Verwendung eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 9 bis 11 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder Hydrierung.